

N° d'ordre

3723

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

pour obtenir

le grade de **Docteur ès Sciences Physiques**

par

Jean TALBOT

Licencié ès Sciences Physiques

Ingénieur attaché au Centre National de la Recherche Scientifique

1^{re} Thèse :

Sur la préparation de monocristaux de fer de haute pureté
et sur certaines propriétés de ce métal.

2^e Thèse. — Propositions données par la Faculté :

Théorie des dislocations.

Soutenues le 18 Mai 1955 devant la Commission d'Examen :

Président : M. G. CHAUDRON

Examineurs : MM. R. HOCART

J. BENARD

1956

1955

UNIVERSITÉ DE PARIS — FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen M.J. PERÈS.

PROFESSEURS :

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	JANET	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.
E. DARMOIS	T	Enseignement de Physique.	PETIT	T	Biologie maritime.
R. LEVY	T	Physiologie comparée.	QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
FOCH	T	Mécanique physique et expérimentale.	GALLIEN	T	Embryologie.
PAUTHENIER	T	Electronique générale.	EICHHORN	T	Biologie végétale (P.C.B.).
De BROGLIE	T	Théories physiques.	De CUGNAC	T	Biologie végétale (P.C.B.).
JOB	T	Chimie générale.	M ^{lle} CAUCHOIS	T	Chimie physique.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.	THELLIER	T	Physique du Globe.
GARNIER	T	Géométrie supérieure.	AUDUBERT	T	Electrochimie.
PERES	T	Mécanique des fluides et applications.	L'HÉRITIER	T	Génétique.
LAUGIER	T	Physiologie générale.	GRIVET	T	Radioélectricité.
M. CURIE	T	Physique (P.C.B.).	PONCIN	T	Mécanique des fluides.
BARRABE	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	THIRY	T	Mécanique appliquée.
G. DARMOIS	T	Calcul des probabilités et Physiques Mathématiques.	DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.
J. BOURCART	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	QUELET	T	Chimie organique.
M ^{me} JOLIOT-CURIE ..	T	Physique nucléaire et Radio-activité.	CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
PLANTEFOL	T	Botanique.	CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.
CABANNES	T	Recherches physiques.	CUVILLIER	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.
GRASSE	T	Evolution des êtres organisés.	JUNG	T	Pétrographie.
PREVOST	T	Chimie organique.	TRILLAT	T	Chimie physique.
BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	WIEMANN	T	Chimie (M.P.C.).
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	JACQUINOT	T	Spectroscopie et Physique céleste.
WYART	T	Minéralogie.	VASSY		Physique de l'atmosphère.
TEISSER	T	Zoologie.	DESTOUCHES		Théories physiques.
MANGENOT	T	Biologie végétale.	M. PRUVOST	T	Géologie.
P. AUGER	T	Physique quantique et relativité.	AMIEL	T	Chimie (P.C.B.).
MONNIER	T	Physiologie des fonctions.	HOCART	T	Minéralogie.
PIVETEAU	T	Géologie.	J.P. MATHIEU	T	Physique (P.C.B.).
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).	COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.).
H. CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).	MAY		Biologie animale (P.C.B.).
LAFFITTE	T	Chimie générale.	CHOQUET	T	Calcul différent. et intégral.
FAVARD	T	Mécanique générale.	FELDMANN		Biologie (P.C.B.).
COULOMB	T	Physique du globe.	GUINIER	T	Physique (P.C.B.).
M ^{lle} COUSIN	T	Biologie animale (P.C.B.).	JOST	T	Biologie (P.C.B.).
CHRETIEN	T	Chimie minérale	FORTET		Calcul des probabilités.
P. DRACH	T	Zoologie.	SCHWARTZ	T	Méth. math. de la physique.
KASTLER	T	Physique.	CHOUARD	T	Physiologie végétale.
EPHRUSSI	T	Génétique.	MALAVARD	T	Aviation.
WURMSER	T	Biologie physico-chimique.	BRELOT	T	Calcul différentiel.
RIVIÈRE	T	Géologie (S.P.C.N.).	NORMANT	T	Chimie (P.C.B.).
GAUTHERET	T	Biologie végétale (P.C.B.).	BENARD		Chimie (P.C.B.).
LUCAS	T	Physique.	BUVAT		Botanique (E.N.S.).
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.	DUGUE	T	Statistiques mathématiques.
ARNULF	T	Optique appliquée.	GELOSO		Chimie (S.P.C.N.).
Max MORAND		Physique.	SOULAIRAC		Psychophysiologie.
SOLEILLET	T	Physique.	ULRICH	T	Physiologie végétale.
FORTIER	T	Mécanique expér. des fluides.	MARÉCHAL	T	Optique théor. et appliquée.
DANJON	T	Astronomie.	KIRRMANN	T	Théories chimiques.
FROMAGEOT	T	Chimie biologique.	CHADEFAUD		Botanique.
LAPORTE	T	Physique générale et Radio-activité.	DESTRIAU		Physique (M.P.C.).
			M ^{lle} Le BRETON		Physiologie générale.
			SALEM		Mathématiques générales.

Secrétaire Général

Ch. MONIER.



N° d'ordre
3723

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

pour obtenir

le grade de **Docteur ès Sciences Physiques**

par

Jean TALBOT

Licencie ès Sciences Physiques

Ingénieur attaché au Centre National de la Recherche Scientifique

1^{re} Thèse :

Sur la préparation de monocristaux de fer de haute pureté
et sur certaines propriétés de ce métal.

2^e Thèse. — Propositions données par la Faculté :

Théorie des dislocations.

Soutenues le 18 Mai 1955 devant la Commission d'Examen :

Président : M. G. CHAUDRON

Examineurs : MM. R. HOCART

J. BENARD

1956

A MES PARENTS

A MA FEMME

Témoignage d'affection et de reconnaissance.

A MONSIEUR GEORGES CHAUDRON,

Membre de l'Institut,

Professeur à la Faculté des Sciences,

Directeur du Centre d'Etudes de Chimie Métallurgique de Vitry.

Respectueuse et profonde gratitude.

TABLE DES MATIÈRES

PREFACE	3
INTRODUCTION	5
Chapitre I — PREPARATION ET ANALYSE DU FER PUR	6
I — Préparation du fer pur	
1) - Electrolyse	
Principe de la méthode	7
Préparation de la solution de chlorure ferreux	7
Technique opératoire	7
2) - Recuits dans l'hydrogène pur	8
II — Analyse des impuretés par irradiation à la pile	10
III — Analyse des impuretés métalloïdiques	
1) - Microanalyseur d'oxygène	
Technique opératoire	12
Causes d'erreur - Précision des mesures	14
2) - Microanalyseur de carbone	15
3) - Dosage du soufre et de l'azote	17
4) - Résultats des analyses	17
IV — Evaluation relative de la pureté des différents fers	18
Chapitre II — PREPARATION DE GROS CRISTAUX DE FER PUR	21
I — Inhibition du développement de la recristallisation du fer pur par le phénomène de polygonisation	21
II — Méthode de préparation de gros cristaux de fer pur	
1) - Carburation des éprouvettes de fer pur	24
2) - Recuit de recristallisation dans l'hydrogène	
Influence de la teneur initiale en carbone	24
Influence de la valeur de l'écroissage	26
Influence des conditions de mise en température	26
III — Etude aux rayons X des gros cristaux de fer pur	26
Chapitre III — ETUDE DE LA POLYGONISATION DU FER PUR	29
I — Polygonisation du fer pur	29
II — Influence de certaines impuretés	33
III — Interprétation des résultats	34
IV — Comparaison entre le comportement du fer et celui de l'aluminium	35
Chapitre IV — ETUDE DE QUELQUES PROPRIETES DU FER PUR	36
I — Chargement en hydrogène cathodique	
Conditions expérimentales	36
Influence des conditions de préparation et de recuit des éprouvettes	37
Influence des impuretés	39
II — Etude des propriétés mécaniques	
1) - Cas du fer Armco	41
2) - Cas du fer pur	44
3) - Cas du fer pur polygonisé	47
CONCLUSIONS	48
BIBLIOGRAPHIE	49

PRÉFACE

Le travail de M. Jean Talbot fait partie d'un ensemble de recherches effectuées dans les laboratoires de Vitry du Centre National de la Recherche Scientifique sur la préparation et les propriétés des métaux de haute pureté.

Au début de ses recherches, M. Talbot s'était proposé de préparer du fer aussi pur que possible à l'état fondu. Au laboratoire Philips à Eindhoven, Fast avait mis au point une méthode très fine : il part d'un fer-carbonyle qu'il soumet à plusieurs fusions dans le vide. Enfin, le métal est solidifié dans une atmosphère d'argon. Quelle que soit la nature du creuset, alumine ou magnésie pures, il est apparu qu'on ne peut empêcher des réactions du métal avec le réfractaire.

Après des recherches systématiques pour améliorer si possible le procédé Fast, M. Talbot a délibérément abandonné cette technique ; il ne fait pas intervenir dans ses préparations actuelles la fusion du métal. Des plaques de fer sont obtenues par électrolyse d'une solution de chlorure ferreux soigneusement purifiée. Elles sont ensuite recuites à 950°C dans l'hydrogène pur pendant plusieurs jours. Le fer obtenu est alors parfaitement homogène, il peut être tréfilé ou laminé très facilement.

Il est très important de remarquer que l'auteur a suivi la purification de son métal et qu'il a analysé les différentes préparations au moyen de méthodes nouvelles particulièrement précises. Certaines impuretés du fer ont été dosées par la méthode des isotopes radioactifs. C'est ainsi qu'il a été possible, avec deux prises d'essai de l'ordre du gramme, de doser les éléments étrangers tels que le cuivre, le nickel, le cobalt, le manganèse et certains métalloïdes, phosphore et arsenic par exemple (*). L'auteur a également mis au point des microdosages chimiques du carbone et de l'oxygène. Enfin, par des mesures de conductibilité à basse température, il a été possible de mettre en évidence la pureté globale très élevée des différentes préparations.

De très nombreux laboratoires, en particulier à l'étranger, ont également préparé des fers très purs, mais aucun d'eux n'a été aussi soigneusement repéré. C'est pourtant une condition essentielle si l'on veut interpréter les résultats obtenus au moyen des différents fers. Nous citerons à titre d'exemple les expériences récentes effectuées au laboratoire de Vitry sur l'influence des impuretés sur les phénomènes de recristallisation ou sur la conductibilité électrique, les travaux de M. Sifferlen sur le problème de la solubilité de l'oxygène dans le fer et sur la structure de l'interface métal-oxyde. Il est bien évident qu'une telle étude n'aurait aucun sens si elle était faite sur un métal dans lequel on ne connaîtrait pas l'existence des traces ultimes en carbone, en oxygène et en éléments plus oxydables que le fer.

Lorsqu'il a voulu, en collaboration avec M. de Beaulieu, préparer avec ce nouveau métal des monocristaux par la méthode de l'écrouissage critique, M. Talbot s'est heurté à une impossibilité totale. Après différentes hypothèses, la micrographie révélait une polygonisation complète de tous les grains cristallins qui constituaient les éprouvettes avec lesquelles on avait tenté la préparation des monocristaux.

L'interprétation qui nous est venue tout naturellement à l'esprit a été la suivante, et tout ce qui a été fait ensuite est venu confirmer cette opinion : dans un métal aussi pur, le déplacement des dislocations devient extrêmement facile et l'on constate la formation de parois qui subdivisent les cristaux en sous-grains.

Conformément à la théorie de Cottrell, tous les éléments n'ont pas la même efficacité pour le blocage des dislocations : ce sont les atomes très petits tels que le carbone, qui peuvent de préférence jouer ce rôle. En

(*) Au laboratoire de Vitry, on a mis au point récemment le dosage du soufre.

effet, des quantités de carbone de l'ordre de 0,035 % permettent une recristallisation normale du métal à gros grains après un écrouissage critique. A ce sujet, une expérience très élégante est décrite dans ce travail : elle consiste à utiliser une éprouvette dont la teneur en carbone varie dans la longueur de l'éprouvette, entre 0,01 et 0,05 %. On observe que la recristallisation après écrouissage critique, se produit à partir d'une certaine teneur en carbone, tandis qu'au-dessous de cette teneur critique, on observe que les petits cristaux de fer stables ont une structure polygonisée.

La structure polygonisée empêche donc le développement de la recristallisation, et l'état polygonisé apparaît comme une cause de stabilisation ; cette explication n'avait jamais été envisagée avant ce travail. Ce résultat a du reste été confirmé au laboratoire de Vitry par M. Jean Montuelle, qui constate également la stabilité de l'état polygonisé du fer, mais aussi la nécessité de donner au métal sous cet état un supplément d'écrouissage notable pour provoquer sa recristallisation.

Comme conséquence de ses premières expériences, M. Talbot a montré que la polygonisation apparaît sur le fer à une température d'autant plus basse que sa pureté est plus grande. Par la méthode des rayons X et par la micrographie, il a pu mettre ce phénomène en évidence dès 200°C sur du fer pur, alors que sur du fer Armco, il apparaît seulement à 850°C. Ces derniers faits se trouvent du reste entièrement confirmés par des expériences récentes aux rayons X, effectuées par M. Dejace, au laboratoire de cristallographie de l'Université de Liège.

Un travail a été mené parallèlement par M. de Beaulieu sur l'aluminium très pur. Comme dans le cas du fer, l'apparition du phénomène de polygonisation est beaucoup plus facile lorsque le métal présente une pureté très grande, en particulier lorsqu'il a été préparé par la méthode de la zone fondue.

Des conséquences pratiques et théoriques nombreuses font suite au travail de M. Talbot. Comme cela a été montré dans un colloque récent aux Etats-Unis, ces recherches apportent une contribution tout à fait neuve et importante au problème des relations entre les imperfections du cristal et les impuretés.

Le fer pur a permis à M. Talbot une étude nouvelle sur les propriétés du fer à l'état polygonisé, par exemple sur l'absence de chargement en hydrogène cathodique.

Je donnerai ici la liste des travaux de thèse qui ont été effectués sous ma direction depuis les cinq dernières années au laboratoire de Vitry par le groupe de chercheurs qui ont travaillé sur les métaux purs :

M. J. Talbot : Sur la préparation de monocristaux de fer de haute pureté et sur certaines propriétés de ce métal.

M. C. de Beaulieu : Etude sur l'apparition et sur la stabilité de l'état polygonisé dans les cristaux de fer et d'aluminium purs (publication de l'IRSID, 1956).

M. P. Albert : Application des radioéléments à l'étude de la purification très poussée de l'aluminium et du fer (Annales de Chimie, sous presse).

M. F. Montariol : Préparation et propriétés nouvelles de l'aluminium de haute pureté (Publications Scientifiques de l'Aéronautique, sous presse).

M. M. Caron : Conductibilité électrique aux très basses températures des métaux de très haute pureté et application aux phénomènes de recristallisation (Publications Scientifiques de l'Aéronautique, sous presse).

Je voudrais enfin remercier très sincèrement la direction de l'Institut de Recherches de la Sidérurgie qui a bien voulu nous apporter une aide matérielle. Nous sommes tout à fait persuadé que des travaux fondamentaux de ce genre sur le fer doivent donner lieu rapidement à de nouveaux progrès industriels.

G. CHAUDRON,

Membre de l'Institut,

Directeur du Laboratoire de Vitry

du Centre National de la Recherche Scientifique.

INTRODUCTION

Le travail que nous avons entrepris fait partie d'un ensemble de recherches effectuées au Laboratoire de Vitry du Centre National de la Recherche Scientifique sur la préparation et les propriétés des métaux de très haute pureté.

Le fer, malgré sa très grande importance théorique et pratique, a été rarement préparé à un degré de pureté comparable par exemple à celui de l'aluminium et du cuivre. Or les théories récentes sur les interactions des atomes étrangers avec les imperfections du cristal conduisent à penser que des teneurs de l'ordre de 10^{-7} par exemple peuvent jouer un rôle important.

Au cours de recherches systématiques sur la préparation de fer pur, nous avons peu à peu abandonné la méthode qui consiste à obtenir un échantillon fondu dans le vide ou dans un gaz inerte. En effet, quelle que soit la pureté des matières premières, il n'est pas possible d'éviter une pollution du métal par réaction avec le creuset.

Au contraire, les plaques de fer électrolytique peuvent comme nous l'avons montré, présenter après recuit dans l'hydrogène pur des propriétés physiques bien supérieures à celles du métal fondu et on peut alors conserver tous les gains de pureté obtenus dans les opérations antérieures. C'est ce succès technique qui a été à l'origine de notre travail.

Mais pour caractériser les différents échantillons il était indispensable de disposer de nouvelles méthodes analytiques et en particulier de la méthode des isotopes radioactifs qui possède une très grande sensibilité et également une spécificité parfaite.

Le fer pur est apparu avec des propriétés nouvelles que nous avons étudiées. C'est ainsi que dans la préparation de monocristaux de fer pur par la méthode de l'écroissage critique, il apparaît la polygonisation prématurée du fer qui empêche le développement des grains.

Le fer très pur longuement recuit dans l'hydrogène n'absorbe plus l'hydrogène cathodique. Nous avons montré que tous ces faits nouveaux pouvaient être reliés entre eux. Par ailleurs, les recherches sur d'autres métaux effectuées au Laboratoire ont apporté des confirmations aux résultats obtenus sur le fer pur.

Notre exposé sera divisé en quatre parties :

Chapitre I. — Préparation et analyse du fer pur ;

Chapitre II. — Préparation de gros cristaux de fer pur ;

Chapitre III. — Etude de la polygonisation du fer pur ;

Chapitre IV. — Etude de quelques propriétés du fer pur.

Nous exprimons notre respectueuse gratitude à M. Georges Chaudron, Membre de l'Institut, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris, Directeur du Centre d'Etudes de Chimie Métallurgique de Vitry, qui nous a dirigé dans ces recherches, pour les conseils qu'il nous a prodigués et l'intérêt constant qu'il nous a témoigné.

Nous remercions M. Léon Moreau, Sous-Directeur du Centre d'Etudes de Chimie Métallurgique de Vitry, dont l'expérience nous a été souvent fort utile.

Nous sommes heureux de remercier nos Collègues du Laboratoire, MM. Albert, de Beaulieu et Collongues, avec qui nous avons très amicalement collaboré pendant plusieurs années.

La Direction de l'Institut de Recherches de la Sidérurgie a bien voulu prendre à sa charge l'impression de ce travail. Nous tenons à lui exprimer nos plus sincères remerciements.

CHAPITRE I

PREPARATION ET ANALYSE DU FER PUR

Les différentes méthodes utilisées au cours de ces dernières années pour la préparation du fer pur présentent toutes un caractère commun : la matière première est le plus souvent un fer industriel soumis à une série de traitements ayant pour but d'éliminer les impuretés.

Fast [1] a mis au point une technique intéressante. Il part d'un fer carbonyle pur qu'il soumet à plusieurs fusions. L'azote est chassé par fusion sous vide ainsi que le carbone qui réagit avec l'oxygène en donnant de l'oxyde de carbone. Une seconde fusion effectuée dans l'hydrogène permet d'éliminer l'oxygène en excès. L'hydrogène dissous est ensuite chassé par une nouvelle fusion sous vide. Enfin le métal est solidifié dans une atmosphère d'argon ou coulé sous vide dans un creuset de cuivre fortement refroidi. Cette technique ne permet pas d'éliminer les impuretés métalliques contenues dans le métal de base, à l'exception de celles qui peuvent distiller pendant les fusions sous vide par suite de leur tension de vapeur élevée. Les opérations de fusion introduisent même dans le métal des quantités importantes d'impuretés. En effet, les creusets réfractaires très purs contiennent toujours des agglomérants constitués de sels de cobalt ou de nickel qui passent en solution dans le métal liquide. De plus, la fusion peut favoriser l'introduction dans le métal fondu de l'élément métallique qui constitue l'oxyde réfractaire. Par exemple il se produit dans le cas où le creuset est en alumine l'équilibre $(Al_2O_3) \rightleftharpoons 2(Al) + 3(O)$. Si la fusion a lieu dans une atmosphère d'hydrogène la concentration en aluminium dans le fer liquide augmente quand celle en oxygène diminue. Aussi pour une teneur en oxygène de 0,001 % on aura environ 0,01 % d'aluminium dissous dans le fer. Le métal ainsi préparé contient encore, après purification dans un creuset d'alumine, 0,002 % de silicium, 0,027 % d'aluminium, 0,002 % de cuivre et 0,006 % de cobalt. Une fusion dans un creuset de magnésie introduit 0,0016 % de magnésium (2).

Hopkins, Jenkins et Stone utilisent une méthode voisine de la précédente. Ils partent d'un fer de Suède qu'ils soumettent aux mêmes opérations de fusion en y ajoutant cependant une fusion oxydante qui permet d'éliminer avec le carbone et le soufre les éléments métalliques facilement oxydables comme le silicium, l'aluminium et le zirconium. Les oxydes de ces métaux montent à la surface du fer liquide ou tombent au fond selon que leur densité est inférieure ou supérieure à celle du bain. Cependant cette séparation physique s'opère lentement et souvent il reste des inclusions d'oxyde dans le métal solide. Le fer ainsi préparé contient encore 0,002 % de silicium, 0,005 % de nickel, 0,004 % de cuivre et 0,001 % d'aluminium [3].

Moore [4] opère de la façon suivante. Il extrait à l'éther le chlorure ferrique d'une solution impure puis il le réduit en chlorure ferreux par du fer pur en milieu chlorhydrique. La solution obtenue est ensuite électrolysée puis le métal est fondu.

Ces différentes méthodes permettent de préparer à chaque opération plusieurs centaines de grammes de métal. Cependant elles nécessitent toutes des fusions qui, comme nous l'avons vu, introduisent dans le fer des impuretés.

Nous nous sommes donc efforcés de mettre au point une méthode qui permettrait de préparer du fer très pur en évitant toute fusion du métal. Pour cela, nous avons préparé des feuilles de fer par électrolyse d'une solution de chlorure ferreux préalablement purifiée puis nous avons longuement recuit ces feuilles à 950°C dans un courant d'hydrogène très pur. La première opération permet d'effectuer un dépôt sélectif de fer à la cathode et la seconde de pousser au maximum l'élimination des impuretés métalloïdiques. Après ces deux opérations, les feuilles de fer sont parfaitement homogènes et peuvent être transformées directement en tôles minces ou en fils sans qu'il soit nécessaire de refondre le métal.

I — PREPARATION DU FER PUR

1. — Electrolyse.

Principe de la méthode.

Nous avons effectué l'électrolyse d'une solution de chlorure ferreux [5]. Cette solution contient comme impuretés les ions des différents métaux qui existaient dans le métal de départ. Les impuretés plus nobles que le fer doivent se déposer au début de l'électrolyse alors que les impuretés moins nobles ne pourront se déposer que si la solution électrolysée est totalement épuisée en fer. Afin d'éliminer de la solution les ions des métaux plus nobles que le fer, nous avons effectué l'électrolyse en deux stades. Tout d'abord, nous avons procédé à une électrolyse préliminaire sous tension assez basse afin de déposer à la cathode en même temps qu'une petite quantité de fer les impuretés nobles comme le cuivre, le nickel et le cobalt. Puis, après avoir retiré la cathode sur laquelle avait été fait ce premier dépôt, nous avons effectué à partir de la solution ainsi purifiée une seconde électrolyse sur une nouvelle cathode de fer pur afin de déposer une quantité importante de fer pur sans toutefois épuiser la solution.

Préparation de la solution de chlorure ferreux.

Pour préparer la solution de chlorure ferreux, nous avons utilisé soit du fer Armco soit du fer carbonyle. Le fer est dissous dans l'acide chlorhydrique. Les impuretés insolubles dans cet acide précipitent. L'hydrogène naissant qui se forme réagit sur le soufre pour donner de l'hydrogène sulfuré qui en milieu acide précipite une partie du cuivre et de l'arsenic passés en solution. L'attaque est prolongée jusqu'à ce que le fer en excès ne soit plus attaqué. On obtient une solution de chlorure ferreux que l'on filtre et dont on ajuste la densité entre 1,25 et 1,30. Le pH de la solution est compris entre 2,5 et 3.

Nous avons également préparé du chlorure ferreux tout particulièrement pur en partant d'alun de fer et d'ammonium. Ce sel contient comme impuretés principales 0,01 à 0,02 % de manganèse et des traces de métaux lourds. On les élimine par cristallisation fractionnée. L'alun de fer et d'ammonium est dissous dans l'eau distillée et on laisse la solution cristalliser. On sépare les cristaux des eaux mères, on dissout à nouveau les cristaux, puis on procède à une nouvelle cristallisation. On effectue ainsi six cristallisations successives. Le manganèse plus soluble que le fer à l'état de sulfate reste dans les eaux mères.

Le sulfate ferrique est ensuite réduit par l'anhydride sulfureux et la solution de sulfate ferreux obtenue est additionnée d'oxalate d'ammonium à l'ébullition. L'oxalate ferreux précipite. Après lavage du précipité, l'oxalate est chauffé à l'air à 800°C. Il se décompose et l'on obtient l'oxyde de fer Fe_2O_3 . Cet oxyde est réduit à 550°C dans un courant d'hydrogène pendant 12 h. On chauffe ensuite la poudre de fer pendant quelques heures à 900°C pour provoquer un léger frittage et éviter la formation de fer pyrophorique. Les bâtonnets de fer sont enfin dissous dans l'acide chlorhydrique pur.

Technique opératoire.

La solution de chlorure ferreux est versée dans un bécber en pyrex divisé en deux parties par un vase poreux (*fig. 1*). Le compartiment anodique est à l'extérieur, le compartiment cathodique à l'intérieur du vase poreux.

L'anode est constituée par un fil de platine, la cathode par une plaquette de fer très pur recuit dans l'hydrogène pur et sec. Il est indispensable de recuire les cathodes pendant plusieurs heures car nous avons constaté que le dépôt de fer est plus régulier et plus adhérent quand il est fait sur une plaquette recuite plutôt que sur une plaquette écrouie. De plus, pour que le dépôt soit cohérent, il faut que la surface de la cathode soit très propre et en particulier exempte de toute trace de graisse. La cathode est fixée à un support en plexiglas traversé par un fil de platine. Une extrémité de ce fil est en contact avec la cathode, l'autre avec le support métallique relié lui-même au pôle moins de la génératrice à courant continu. La cathode est animée d'un mouvement de rotation qui assure le brassage du bain et évite l'appauvrissement en ions ferreux au voisinage de la cathode. Le vase poreux permet de conserver dans la partie cathodique une solution ferreuse. Il est indispensable d'éviter le passage dans le compartiment cathodique du chlorure ferrique qui se forme à l'anode. En effet la présence de chlorure ferrique ne permet pas d'obtenir des dépôts compacts et adhérents. Deux couvercles en plexiglas recouvrent la cellule électrolytique. Enfin une résistance électrique maintient vers 75°C la température du bain.

L'électrolyse préliminaire est faite avec une densité de courant de 3 A/dm^2 . Sa durée est de huit heures. Nous avons constaté en effet que la teneur en impuretés du fer déposé pendant la seconde électrolyse ne diminuait pas si l'on prolongeait davantage le premier stade de l'électrolyse. Nous donnerons plus loin les résultats des analyses.

L'électrolyse définitive dure une dizaine d'heures. Elle est faite sous une densité de courant de 6 A/dm^2 . La cathode de départ pèse environ 1 g et à la fin de l'électrolyse elle pèse de 15 à 20 g. Son épaisseur est alors de 1,5 mm environ. Il est possible de faire plusieurs dépôts successifs sur une même plaquette à la condition de recuire le métal entre chaque dépôt de façon à ce que l'adhérence entre les différentes couches soit bonne. On arrive ainsi à préparer des éprouvettes de 3 à 4 mm d'épaisseur.

Le fer ainsi obtenu contient environ $75 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ de gaz constitué en totalité par de l'hydrogène.

*

2. — Recuits dans l'hydrogène pur.

L'élimination des traces de métalloïdes contenues dans le fer brut d'électrolyse dépend de la pureté de l'hydrogène utilisé pendant les recuits. Nous nous sommes donc attaché à préparer de l'hydrogène aussi pur que possible.

L'hydrogène que nous avons utilisé est préparé par électrolyse d'une solution de soude à 15 % (fig. 2). Il contient encore des traces d'oxygène. A la sortie du bac d'électrolyse, il passe dans un compte-bulles à acide sulfurique, puis sur de la tournure de cuivre et de l'amianté platinée chauffée à 800°C (F_1) qui catalysent la formation d'eau. Cette eau est absorbée par de l'actigel contenu dans les tubes T_1 ; un tube T_2 rempli de potasse solide arrête les traces de gaz carbonique. L'hydrogène passe ensuite dans un second four F_2 contenant de l'amianté platinée et du cuivre, puis dans plusieurs tubes contenant de l'actigel (T_3). Il arrive dans un autre tube T_4 rempli d'anhydride phosphorique qui arrête les dernières traces de vapeur d'eau.

Pour déterminer si l'hydrogène est bien pur, on le fait passer sur des copeaux de fer pur chauffés à 250°C (A). Ce test est très sensible et permet de détecter un mauvais fonctionnement de l'installation quand le fer s'oxyde. Enfin, avant l'entrée dans les fours, l'hydrogène passe dans un piège immergé dans un vase Dewar contenant de l'azote liquide. Le tube laboratoire est soit en silice soit en alumine pure. Il est chauffé par un four électrique F_3 dont la température est réglée par un régulateur de température à couple thermoélectrique. La température des échantillons est réglée à ± 3 degrés centigrades. Dans le tube laboratoire, on place devant l'échantillon à recuire un morceau de fer pur dit fer de garde fg qui fixe les dernières traces d'impuretés gazeuses susceptibles de se combiner avec le fer. Les échantillons à recuire sont placés dans des nacelles en fer pur de façon à ce qu'elles ne soient pas en contact avec les tubes réfractaires et qu'elles ne puissent pas être souillées par ceux-ci quand les recuits sont effectués à haute température.

Nous avons fait quelques recuits en utilisant de l'hydrogène particulièrement pur provenant de l'ébullition de l'hydrogène liquide. L'appareil utilisé est le suivant (fig. 3) : Une bouteille B_1 contenant de l'hydrogène liquide est reliée par un tube en caoutchouc étanche à une pièce en verre pyrex comportant deux tubulures latérales. La première plonge dans un bécher A contenant du mercure et sert de sécurité pour le cas où l'ébullition de l'hydrogène liquide serait trop rapide. La seconde se prolonge par un piège en verre Pyrex P_1 long de 40 cm qui plonge dans une bouteille B_2 contenant de l'hydrogène liquide. Le tube sortant de ce piège est terminé par un rodage femelle qui se raccorde par un rodage mâle au tube laboratoire en silice T chauffé par un four électrique F. Par un rodage silice-verre, le tube laboratoire est réuni à un second piège P_2 en Pyrex plongeant dans une bouteille B_3 contenant de l'hydrogène liquide. Enfin, l'hydrogène sort de l'installation par un compte-bulles à acide sulfurique. Les trois bouteilles à hydrogène liquide sont immergées dans des vases Dewar remplis d'azote liquide de façon à ce que l'hydrogène liquide se conserve plus longtemps. Les rodages ne sont pas graissés. Ils sont collés extérieurement par de la piscine. Les pièges à hydrogène liquide P_1 et P_2 arrêtent les traces d'impuretés qui pourraient provenir en particulier du mercure ou de l'acide contenu dans le barboteur. Nous avons pu ainsi faire des recuits de plusieurs heures à des températures voisines de 1.000°C .

Les recuits sont en général effectués entre 800 et 950°C . Nous avons fait également des chauffages à 1.150°C . Cependant, l'élimination des dernières traces d'impuretés n'étant pas meilleure qu'à plus basse température et les dangers de contamination par les tubes réfractaires étant plus grands, nous nous sommes par la suite borné à faire des recuits à 950°C ou au-dessous.

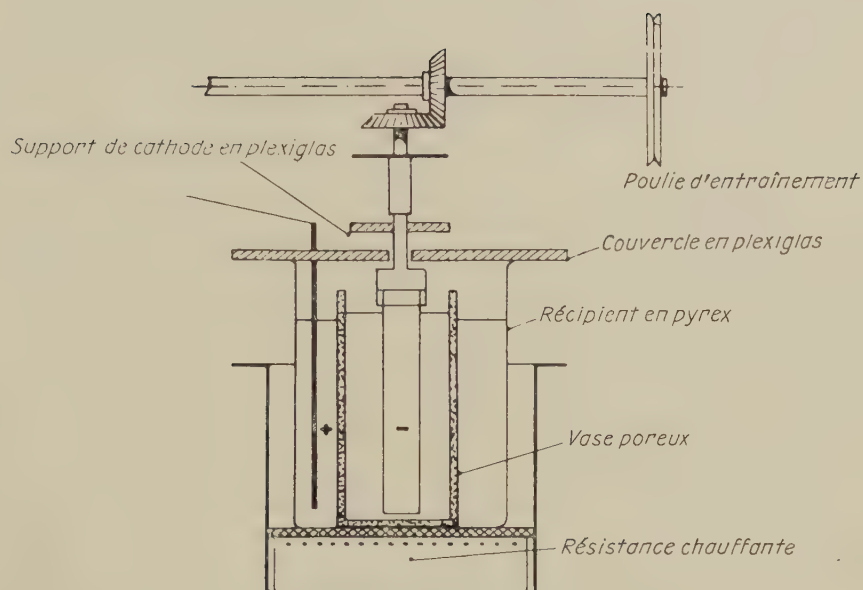


Fig. 1. — Schéma de la cellule d'électrolyse.

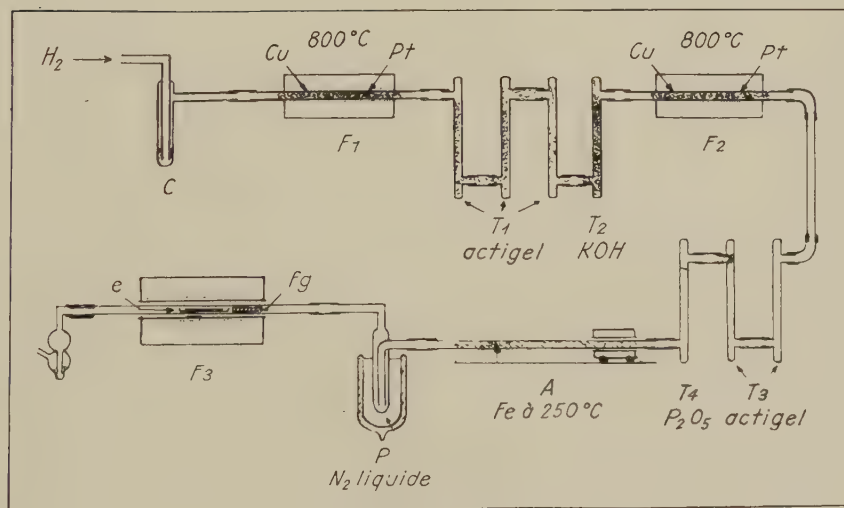


Fig. 2. — Schéma de l'installation de purification de l'hydrogène électrolytique.

Après recuit dans l'hydrogène, les plaquettes ont un aspect brillant (*fig. 4*). L'épaisseur du dépôt est plus grande sur les bords, comme dans tous les dépôts électrolytiques. Quand on a éliminé ces zones plus épaisses, le laminage des plaquettes peut se faire facilement. Nous avons pu ainsi, sans recuit intermédiaire, préparer des rubans de 5/100 mm d'épaisseur en partant de plaquettes de 1,5 mm d'épaisseur.

L'élimination des traces d'impuretés pendant le recuit dans l'hydrogène dépend, à une température donnée, de l'épaisseur des éprouvettes. Tous les essais que nous avons faits sont relatifs à des éprouvettes de 0,2 mm d'épaisseur.

*
**

II. — ANALYSE DES IMPURETES PAR IRRADIATION A LA PILE

Les quantités relativement faibles de fer pur dont nous disposons et les faibles teneurs en impuretés qu'il contient ne nous permettaient pas d'utiliser les méthodes classiques d'analyse. Les différents fers que nous avons préparés ont été analysés par la méthode d'irradiation à la pile : on sait que les traces d'impuretés sont difficiles à séparer chimiquement. Par contre, si après activation à la pile on ajoute à la solution d'attaque du métal un entraîneur non radioactif, il est possible d'obtenir des séparations totales. Après chaque séparation, la radioactivité du précipité est mesurée puis comparée à celle d'un précipité obtenu dans les mêmes conditions à partir d'un étalon de poids connu irradié en même temps que le métal à analyser. Cette méthode est très sensible et d'une grande spécificité. La technique de séparation des différents éléments a été mise au point par Albert, Caron et Chaudron [6]. Le détail des techniques utilisées et l'étude de la décroissance de l'activité des précipités fait l'objet de la thèse de Albert [7].

Il a été possible ainsi de doser avec deux prises d'essai de l'ordre de 1 g les métaux comme le cuivre, le nickel, le cobalt, le manganèse et certains métalloïdes comme le phosphore et l'arsenic.

Le *tableau I* indique la valeur moyenne des résultats obtenus sur un grand nombre d'analyses.

TABLEAU I
Valeur moyenne des résultats obtenus sur un grand nombre d'analyses.

Désignation	P %	As %	Mn %	Ni %	Cu %	Co %
Fer Armco	0,007	0,028	0,025	0,022	0,100	0,025
Fer déposé à partir d'une solution de fer Armco dans l'acide chlorhydrique après électrolyse préliminaire de 2 h ...	< 0,0001	0,0005	0,0035	0,007	0,0075	0,023
Fer déposé à partir d'une solution de fer Armco dans l'acide chlorhydrique après électrolyse préliminaire de 8 h ...	< 0,0001	< 0,0001	0,0002	0,0022	0,0037	0,020
Fer préparé à partir d'un sel purifié par cristallisations successives et déposé par électrolyse ...	< 0,0001	< 0,0001	0,0002	0,0007	0,0001	0,0006
Fer déposé par électrolyse à partir d'une solution de fer carbonyle dans l'acide chlorhydrique ...	< 0,0001	< 0,0001	0,0001	0,0005 à 0,0015	0,0002	0,0002
Fer carbonyle de base ...	< 0,0001	< 0,0001	0,0001	0,0044	0,0002	0,0001

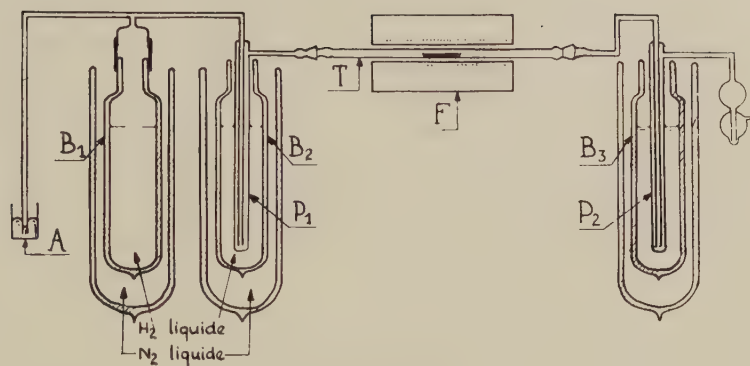


Fig. 3. — Schéma de l'installation de recuit dans l'hydrogène distillé.

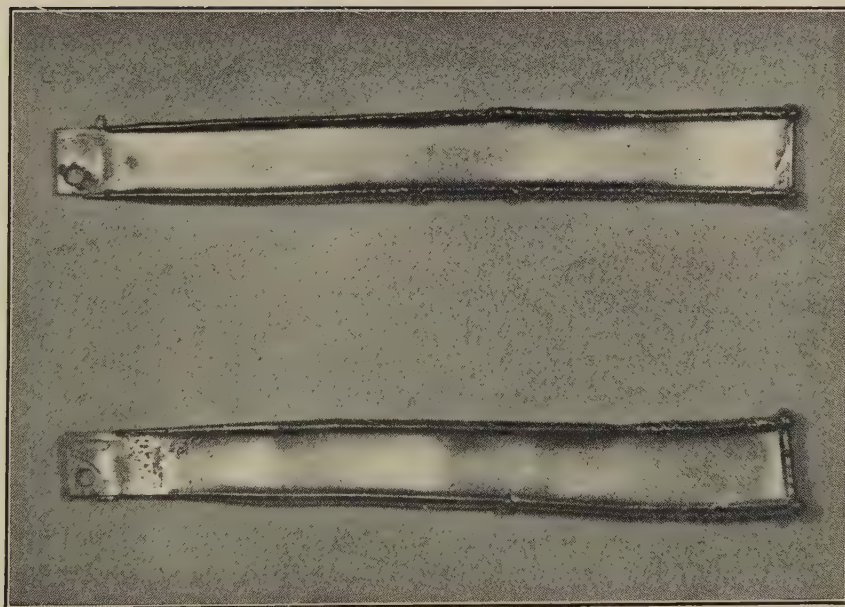


Fig. 4. — Plaquettes de fer électrolytique recuites dans l'hydrogène.

L'analyse du silicium faite par la même méthode sur les différents échantillons de fer pur donne une teneur inférieure à 0,0001 %, limite de sensibilité de l'analyse. Il en est de même pour le gallium et le sodium.

Le *tableau I* montre que l'électrolyse préliminaire permet une bonne purification de la solution de chlorure ferreux. Le fer déposé après deux heures d'électrolyse préliminaire ne contient pratiquement plus de phosphore et d'arsenic. Cependant il faut huit heures d'électrolyse préliminaire pour éliminer le manganèse et amener à de faibles valeurs la teneur en nickel et en cuivre. L'élimination du nickel atteint 90 % et celle du cuivre 97 %, même si le métal de départ en contient des quantités importantes comme c'est le cas du fer Armco. Le fer carbonylé a pour principale impureté le nickel. Après électrolyse la teneur en cet élément est comprise entre 0,0005 et 0,0015 %. Si on prolonge au-delà de huit heures la durée de l'électrolyse préliminaire, on n'obtient pas de résultats meilleurs. Dans les conditions dans lesquelles nous opérons, la purification maximum est atteinte au bout de huit heures. La purification en cobalt est mauvaise. La solution de chlorure ferreux obtenue par dissolution de fer Armco dans l'acide chlorhydrique contient 0,025 % de cobalt. On en retrouve 0,022 % après électrolyse. Le comportement électrochimique de ces deux éléments est voisin et il est difficile de les séparer par électrolyse.

Ainsi, la méthode d'électrolyse que nous utilisons permet d'obtenir un métal contenant du phosphore, de l'arsenic et du manganèse à une teneur inférieure à une partie par million. La teneur en nickel et en cuivre est amenée à une faible valeur même si le métal de départ en contient des quantités importantes. Par contre la méthode d'électrolyse n'élimine pas le cobalt et il faudra utiliser un métal de départ exempt de cobalt si on veut obtenir un fer qui n'en contienne pas.

III. — ANALYSE DES IMPURETES METALLOIDIQUES

Après recuit dans l'hydrogène, le fer pur contient encore des traces de métalloïdes, oxygène et carbone en particulier. Les méthodes classiques d'analyse de ces impuretés nécessitent des prises d'essai importantes, de l'ordre de 10 g. et n'ont pas une sensibilité suffisante. Nous avons donc utilisé une méthode déjà décrite par Yensen [8] et Fast [9] mais à l'usage elle nous a paru susceptible d'améliorations et nous a conduit à la mise au point de deux microanalyseurs pour le dosage de l'oxygène et du carbone [10].

*
* *

1. — Microanalyseur d'oxygène.

L'oxygène est dosé par fusion réductrice du métal dans le vide. L'oxyde de carbone formé est transformé en anhydride carbonique dont on mesure la pression à volume constant.

L'appareil comprend (*fig. 5*) un tube vertical F en quartz transparent contenant un creuset de graphite G chauffé par haute fréquence. Autour du creuset, un écran fendu le long d'une génératrice limite le rayonnement calorifique vers les parois du tube. Celui-ci est réuni par un joint en caoutchouc J et une garde de mercure Hg à l'ensemble de l'analyseur construit en verre Pyrex. Une fenêtre V permet la mesure de la température à laquelle le creuset est porté. Les différents échantillons ne peuvent être déplacés de l'extérieur par un aimant et jetés dans le creuset. L'analyseur comprend successivement une vanne à mercure A₁, une pompe à diffusion de mercure P₁, une colonne barométrique B permettant l'introduction de gaz dans l'appareil, un tube mesureur H, un piège à azote liquide D au-dessus duquel se trouve une spirale de platine Pt qui peut être portée au rouge par un courant électrique. Enfin, une vanne à mercure A₂, une pompe à diffusion de mercure P₂ et une pompe à palettes P₃ complètent l'appareil.

Technique opératoire.

On fait le vide dans l'appareil à l'aide des pompes P₃, P₂ et P₁, puis on dégaze le creuset en le portant à 1.700°C. Les vannes A₁ et A₂ sont baissées. Ce dégazage peut durer plusieurs heures. Il est terminé quand une série d'essais à blanc donne des résultats reproductibles et suffisamment bas.

Les dosages sont conduits de la façon suivante :

On remonte la vanne A₁ et on fait tomber dans le creuset le premier échantillon à doser. On fond l'échantillon qui se carbure et tout l'oxygène qu'il contient se transforme en oxyde de carbone. La fusion dure 5 mn. Les gaz sont extraits du four par la pompe P₁ et rejetés dans l'espace compris entre P₁ et A₂. On remonte alors la vanne A₁.

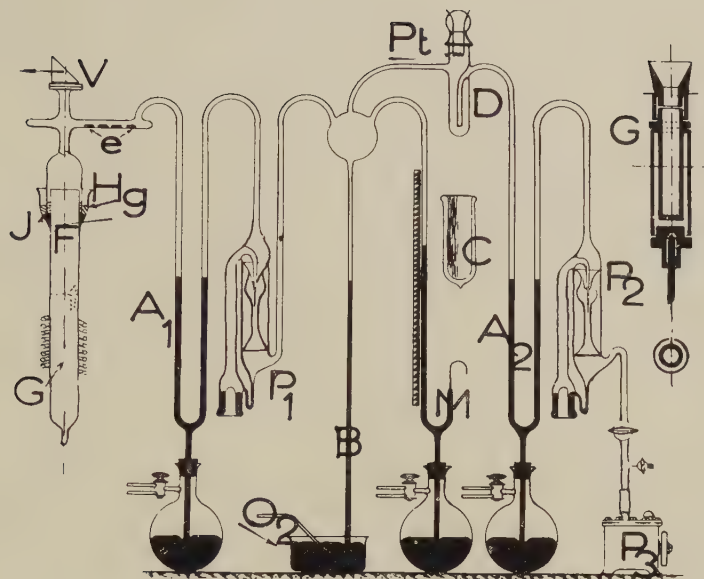


Fig. 5. — Schéma du microanalyseur d'oxygène.

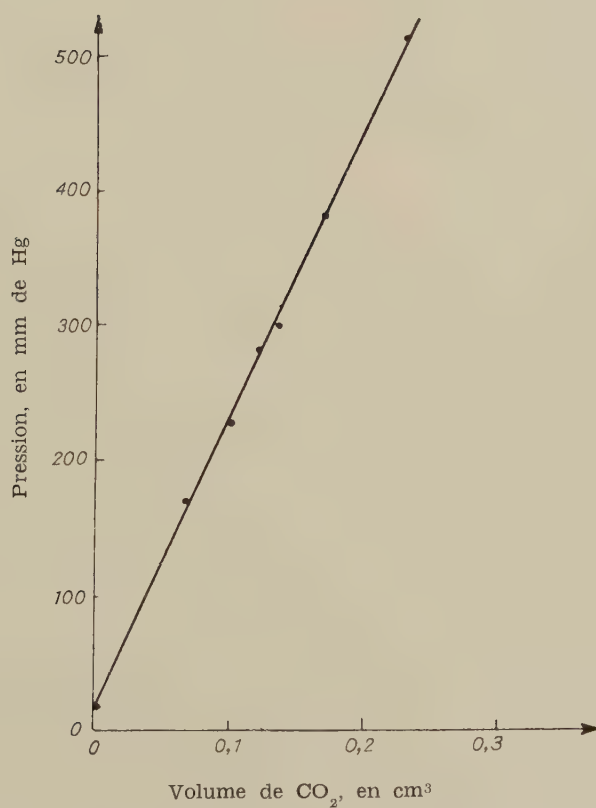


Fig. 6. — Courbe d'étalonnage du microanalyseur d'oxygène.

Etant donné la faible teneur en oxygène des échantillons étudiés, il ne peut être question de recueillir les gaz formés pendant la fusion réductrice.

La méthode de Yensen consiste à oxyder en anhydride carbonique l'oxyde de carbone formé pendant la fusion en le faisant passer sur de l'oxyde de cuivre chauffé à 350°C.

Nous avons préféré faire cette oxydation sur un fil de platine porté au rouge, en présence d'oxygène pur. On introduit par la colonne barométrique B, dans l'espace compris entre les vannes A₁ et A₂ de l'oxygène purifié jusqu'à ce que sa pression atteigne 3 à 5 mm de mercure. On porte la spirale Pt au rouge et on entoure le piège formant la partie basse de la chambre de réaction D d'un vase Dewar C contenant de l'azote liquide. Cette opération dure 50 mn. Dans l'espace compris entre les vannes A₁ et A₂, il y alors du gaz carbonique solide et de l'oxygène en excès. On abaisse la vanne A₂ et on transporte le vase Dewar C à l'extrémité du tube mesureur M. Le gaz carbonique qui était en D se réchauffe puis vient se condenser à nouveau en M. Au bout de 20 mn, on remonte le mercure dans les deux branches du tube mesureur de façon à ce qu'il atteigne la base du tube capillaire mesureur. Le gaz carbonique est isolé du reste de l'analyseur. On enlève le Dewar et on laisse détendre le gaz de façon à ce qu'il occupe après retour à la température ambiante un volume bien déterminé défini par un trait de repère fin gravé sur le tube capillaire mesureur M. On lit alors la pression de mercure qu'il a fallu exercer sur le gaz pour qu'il occupe ce volume. La courbe d'étalonnage, tracée en faisant le dosage de fers étalons ou en introduisant dans l'appareil des quantités connues d'oxyde de carbone, permet de déterminer le volume de gaz carbonique extrait en fonction de la pression de mercure exercée. Connaissant le poids de l'échantillon, on en déduit sa teneur en oxygène pour cent. Quand la mesure est terminée, on élimine le gaz carbonique en abaissant le mercure du tube mesureur et la vanne A₂, puis on procède au dosage de l'échantillon suivant.

La courbe d'étalonnage (fig. 6) est une droite pour les volumes de gaz carbonique compris entre 0 et 0,3 cm³. Nous avons vérifié, dans une série d'essais préliminaires, que la transformation de l'oxyde de carbone en gaz carbonique était quantitative.

La préparation des échantillons a une très grosse importance. Avant d'être placés dans l'appareil, les échantillons sont attaqués à l'acide chlorhydrique, lavés et séchés. Introduits dans le creuset, ils sont chauffés au rouge pendant quelques secondes de façon à éliminer les gaz absorbés. Le dosage ne commence que lorsque le tube témoin ne s'allume plus, indiquant ainsi que le dégazage est terminé.

Causes d'erreur - Précision des mesures.

Il est essentiel que la valeur de l'essai à blanc soit faible et déterminée à ± 2 mm, sans quoi il serait impossible de faire des mesures précises, particulièrement dans le cas de faibles teneurs en oxygène.

Si x est la teneur pour cent en oxygène de l'échantillon, V le volume de gaz carbonique recueilli et m le poids de l'échantillon,

$$x = K \frac{V}{m} :$$

d'où :

$$\left| \frac{\Delta x}{x} \right| = \left| \frac{\Delta m}{m} \right| + \left| \frac{\Delta V}{V} \right|$$

que l'on peut écrire :

$$\left| \frac{\Delta x}{x} \right| = \left| \frac{\Delta m}{m} \right| + \left| \frac{\Delta p}{p} \right|$$

p étant la pression de mercure exercée puisque la courbe $p = f(V_{CO_2})$ est une droite dans les limites d'utilisation de l'appareil.

On peut négliger l'erreur relative $\frac{\Delta m}{m}$ devant $\frac{\Delta p}{p}$, car la pesée des échantillons peut se faire avec une très grande précision (1 g à $\pm 10^{-4}$ g).

L'erreur $\frac{\Delta p}{p}$ provient de l'incertitude sur la valeur de l'essai à blanc. Si celui-ci est connu à ± 2 mm près, on a, en exprimant p en mm de mercure :

$$\left| \frac{\Delta p}{p} \right| \approx \left| \frac{4}{p} \right|$$

La précision de l'appareil croît avec p . Pour avoir une bonne précision, on choisira donc des échantillons d'un poids tel que p soit grand, par exemple compris entre 300 et 450 mm de mercure. Ainsi, pour un échantillon contenant 0,005 % d'oxygène, il faudra prendre une prise d'essai de 2 g environ. Dans ce cas,

$$\left| \frac{\Delta x}{x} \right| > \left| \frac{\Delta p}{p} \right| \approx \frac{4}{300}$$

$$\left| \frac{\Delta x}{x} \right| \leq 2 \%$$

L'influence de la température est faible. La courbe d'étalonnage a été tracée à 20°C. A la température $T_0 + \Delta T$ on a $p_0 = p(1 + \alpha t)$

$$\text{d'où : } \left| \frac{\Delta p}{p} \right| = \alpha \left| \Delta T \right| = \frac{\Delta T}{273}$$

pour une variation de température $\Delta T = 5^\circ\text{C}$,

$$\left| \frac{\Delta p}{p} \right| = \frac{5}{273} \leq 2 \%$$

Le microanalyseur permet donc dans de bonnes conditions d'utilisation de faire les dosages avec une précision au moins égale à 2 %. Il permet, avec des prises d'essai de 1 g, l'étude d'échantillons dont la teneur en oxygène est comprise entre 0,001 et 0,02 %. Ce domaine d'utilisation peut être déplacé quand il s'agit de teneurs plus élevées en prenant des prises d'essais plus faibles.

**

2. — Microanalyseur de carbone.

Le carbone dans le fer est transformé en anhydride carbonique dont on mesure la pression à volume constant.

Les échantillons à doser (*fig. 7*) sont brûlés dans un creuset de platine fendu le long d'une génératrice. Le creuset est placé sur un support d'alumine pure frittée. Ce support doit être dégazé sous vide à haute température de façon à éliminer toute trace d'anhydride carbonique adsorbé. L'ensemble creuset-support est placé dans un tube de silice transparente T dans lequel on introduit de l'oxygène pur et sec sous une pression de 40 cm de mercure environ. Le chauffage se fait par haute fréquence. Le carbone contenu dans l'échantillon donne du gaz carbonique qui est condensé dans le piège D refroidi à la température de l'azote liquide. Quand tout le gaz carbonique est condensé, on élimine l'oxygène en excès puis, comme pour la microanalyse de l'oxygène, on condense le gaz à l'extrémité M du tube mesureur en déplaçant le vase Dewar. On mesure alors sous quelle pression de mercure il faut comprimer le gaz ramené à la température ambiante pour qu'il occupe un volume déterminé.

La préparation et le dosage des échantillons se font de la même façon que pour le microdosage de l'oxygène.

La sensibilité de cet appareil est la même que celle du microanalyseur d'oxygène. La courbe d'étalonnage (*fig. 8*) a été réalisée de façon identique. C'est également une droite dans la portion qui correspond aux teneurs qui nous intéressent. On choisit le poids de l'échantillon à doser suivant sa teneur présumée en carbone de façon à ce que la pression de mercure soit comprise entre 200 et 400 mm. Ainsi, pour une teneur voisine de 0,005 % on prendra un poids de fer de 1,5 g, ce qui donnera une pression de mercure de 320 mm.

Les microanalyseurs ont un champ d'application restreint et le microdosage de métaux industriels se heurterait à de nombreuses causes d'erreur dues en particulier aux hétérogénéités locales. Ainsi, la présence de sulfures dans le fer entraînerait pendant le chauffage dans l'oxygène la formation d'anhydride sulfureux conden-

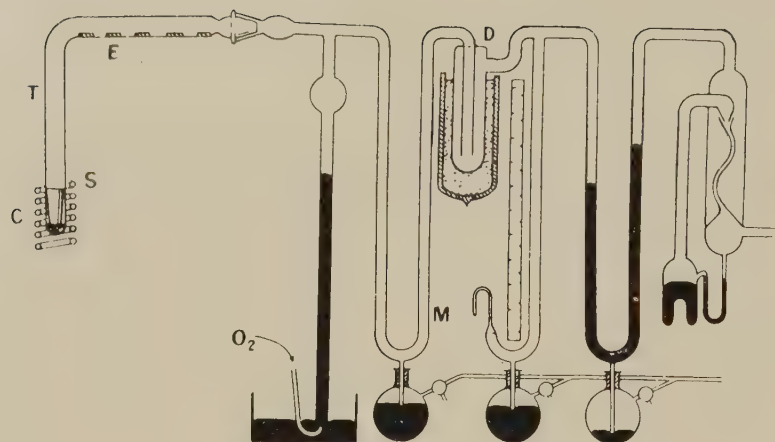


Fig. 7. — Schéma du microanalyseur de carbone.

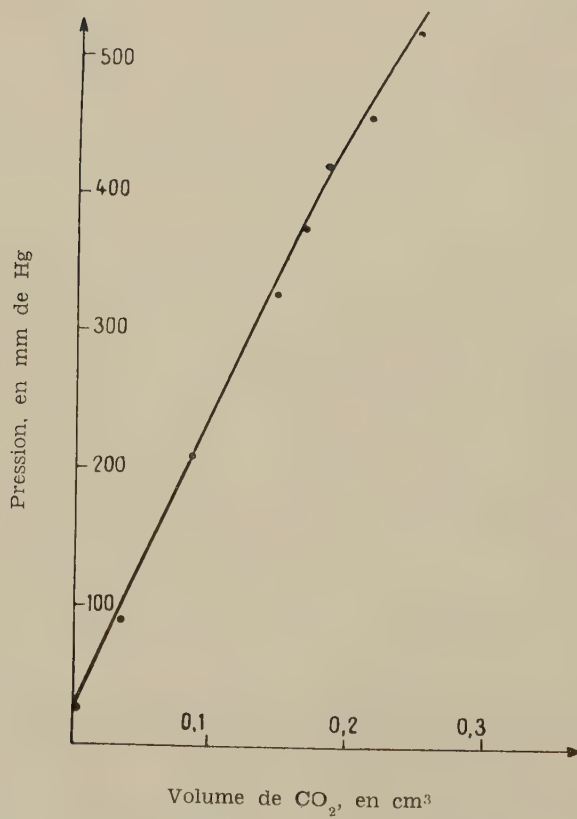


Fig. 8. — Courbe d'étalonnage du microanalyseur de carbone.

sable à la température de l'azote liquide, ce qui aurait pour effet de donner des résultats par excès dans le dosage du carbone. Les différents fers purs que nous avons préparés ne contiennent que des traces de soufre. Nous n'avons donc pas eu à envisager de condensation fractionnée des gaz provenant de la combustion du fer dans l'oxygène.

3. — Dosage du soufre et de l'azote.

Le soufre a été dosé par combustion du fer à 1.300°C dans un courant d'oxygène pur et sec. L'anhydride sulfureux formé est absorbé par une solution où il est dosé par colorimétrie. La solution a la composition suivante :

	20 cm ³ d'eau + 10 cm ³ du réactif A
Réactif A	500 cm ³ d'eau
	8 cm ³ d'une solution à 3 % de fuchsine dans l'alcool éthylique
	22 cm ³ d'acide sulfurique concentré
	2 cm ³ de formaldéhyde.

L'étalonnage se fait en évaporant dans une nacelle de porcelaine donnant des essais à blanc nuls, des volumes connus de solution de soufre dans le tétrachlorure de carbone.

Les prises d'essai doivent être de l'ordre de 100 à 200 mg. Une teneur de 0,001 % de soufre dans le fer est mesurable avec une prise d'essai de 100 mg.

Le dosage de l'azote a été fait par la méthode de Kjeldall. Le fer est dissous dans l'acide chlorhydrique distillé et l'ammoniaque déplacé par la soude en excès. On recueille un volume déterminé (100 cm³) de la solution ammoniacale et on lui ajoute 1 cm³ du réactif de Nessler. Il y a formation d'un complexé dont la coloration jaune est utilisée pour le dosage colorimétrique. La prise d'essai est en général de un gramme.

L'étalonnage se fait au moyen d'une solution de chlorure d'ammonium titrée. On peut ainsi déterminer une teneur de 0,0005 % avec une prise d'essai de un gramme.

*
**

4. — Résultats des analyses.

Le *tableau II* donne les résultats des analyses faites sur les différents fers purs que nous avons préparés. Les chiffres indiqués sont les moyennes des résultats obtenus sur un grand nombre d'analyses.

Le fer électrolytique brut d'électrolyse contient encore des quantités notables de carbone et d'oxygène. Le recuit dans l'hydrogène très pur permet d'en abaisser fortement les teneurs. La teneur en carbone atteint très rapidement une faible valeur. Après un recuit de 24 h à 930°C, elle est inférieure à 0,002 %. Si le recuit a été effectué dans l'hydrogène distillé pendant 10 h à 950°C, la teneur en carbone devient inférieure à 0,001 %. Ces résultats ont été confirmés par Albert, Chaudron et Süe [11] qui ont pu doser le carbone dans le fer irradié par les deutons, en séparant chimiquement le radio-azote formé par la réaction $^{12}_6\text{C}(\text{d},\text{n})^{13}_7\text{N}$.

D'autre part, Albert [12] en étudiant la cinétique de l'élimination dans l'hydrogène du carbone 14 préalablement introduit dans le fer pur, a montré qu'à 900°C l'élimination était très rapide sans toutefois être totale. Le départ de l'oxygène est plus lent et il n'est pas possible d'atteindre des teneurs aussi basses que pour le carbone. Après un recuit de 15 j à 930°C dans l'hydrogène, nous avons pu cependant abaisser sa teneur à 0,0025 %. L'élimination du soufre et de l'azote est bonne. Après un recuit suffisamment long dans l'hydrogène, leur teneur est inférieure à 0,001 %.

Le *tableau II* montre que la teneur limite en impuretés carbone et oxygène est pratiquement la même pour les différents fers étudiés. Plusieurs hypothèses peuvent être faites. Malgré la purification poussée de l'hydrogène utilisé, il existe peut-être une tension de carbone ou d'oxygène dans ce gaz. On aboutirait donc, pour une température donnée, à un équilibre. Cette hypothèse est confirmée par le fait que les échantillons recuits dans l'hydrogène distillé ont une teneur plus faible en carbone que ceux recuits à la même température dans l'hydrogène électrolytique. On peut également supposer que l'élimination totale des impuretés métalloïdi-

ques est impossible par suite de la diminution de leur activité quand leur teneur décroît. Enfin on peut envisager que le carbone et l'oxygène sont combinés à l'état de carbures et d'oxydes très stables avec des métaux qui n'ont pas encore été caractérisés. Mais il faudrait admettre pour cela que la même impureté se retrouve dans les différents échantillons de fer.

TABLEAU II
Résultats des analyses des fers purs préparés.

Désignation	C %	O ₂ %	N ₂ %	S %
Fer électrolytique brut déposé à partir d'une solution de fer Armeo dans l'acide chlorhydrique	0,007	0,007	0,002	0,001 ₄
Fer identique au précédent mais recuit 25 h à 930°C dans l'hydrogène purifié	0,001 ₉	0,005	0,001 ₁	0,001 ₁
Fer identique au premier mais recuit 48 h à 930°C dans l'hydrogène purifié	0,001 ₅	0,003 ₅	0,000 ₈	0,001
Fer électrolytique déposé à partir d'une solution de fer carbonyle dans l'acide chlorhydrique et recuit 48 h à 930°C dans l'hydrogène purifié	0,001 ₅	0,004 ₃	0,000 ₈	0,000 ₉
Fer électrolytique préparé à partir d'un sel purifié par cristallisations fractionnées et recuit 24 h à 930°C dans l'hydrogène purifié	0,001 ₉	0,005	0,001 ₃	0,001 ₅
Fer électrolytique déposé à partir d'une solution de fer carbonyle dans l'acide chlorhydrique et recuit 10 h à 950°C dans l'hydrogène distillé	0,000 ₈	—	0,001	0,001

*
* *

IV. — EVALUATION RELATIVE DE LA PURETE DES DIFFERENTS FERS PURS

On sait que la résistance R_T d'un métal à une température donnée T est la somme de deux termes :

$$R_T = R_r + R_i;$$

R_r est la résistance résiduelle qui est fonction de la quantité d'impuretés contenues dans le métal et du nombre de défauts présents dans le réseau.

R_i est la résistance « idéale » du métal ; elle dépend de l'agitation thermique.

A la température ordinaire, R_i est très supérieure à R_r et il est difficile de comparer la valeur de R_r pour un métal à différents degrés de pureté.

Par contre, si les mesures de résistance sont faites à la température de l'hydrogène liquide, R_r devient prépondérant. Il a été possible ainsi de classer les différents fers que nous avons préparés en fonction de leur pureté, après un traitement thermique déterminé [13]. Le *tableau III* donne les différentes valeurs qui

ont été obtenues à 20,4°K (hydrogène liquide), 14°K (point triple de l'hydrogène) et 2-4°K (hélium liquide). Dans ces mesures, on a établi le rapport entre la résistance électrique à la température ordinaire et celle que l'on obtient aux différentes températures précédemment indiquées. Les différents échantillons de fer ont été recuits 4 h à 950°C dans l'hydrogène électrolytique purifié.

TABLEAU III

Valeurs du rapport des résistances électriques du fer à la température ordinaire et à T°K

Nature du fer	$\frac{R_{290^{\circ}\text{K}}}{R_T}$		
	T =	T =	T =
	20,4 °K	14 °K	4 à 2 °K
Fer électrolytique déposé à partir d'une solution de fer Armco dans l'acide chlorhydrique	156	166	171
Fer électrolytique déposé à partir d'une solution de fer carbonyle dans l'acide chlorhydrique	175	188	194
Fer électrolytique préparé à partir d'un sel de fer purifié par cristallisations successives	200 à 208	225	—

Ce sont bien les échantillons du fer le plus pur qui donnent les valeurs les plus élevées pour le rapport des résistances. Ainsi, le fer préparé à partir d'une solution de chlorure ferreux provenant de la dissolution de fer Armco dans l'acide chlorhydrique a un rapport de résistances égal à 166 alors que, dans les mêmes conditions, le fer électrolytique préparé à partir d'un sel de fer purifié a un rapport de résistances de 225. Or, les analyses ont montré que le second échantillon était beaucoup plus pur que le premier.

Les chiffres élevés que nous obtenons pour la conductibilité du fer montrent d'une part que la méthode de préparation que nous utilisons donne un métal tout à fait homogène, et d'autre part que ce métal est plus pur que celui préparé par les méthodes faisant intervenir des opérations de fusion. En effet, un fer pur fondu en creuset d'alumine donne un rapport de résistances $\frac{R_{290^{\circ}\text{K}}}{R_{20,4^{\circ}\text{K}}}$ égal à 31 et pour un fer pur fondu dans un

creuset de magnésie, la valeur du même rapport est de 140 (2). Le fer que nous avons préparé donne dans les mêmes conditions un rapport compris entre 156 et 208, suivant les différents modes de préparation.



Fig. 9. — Polygonisation du fer pur polycristallin.

x 450

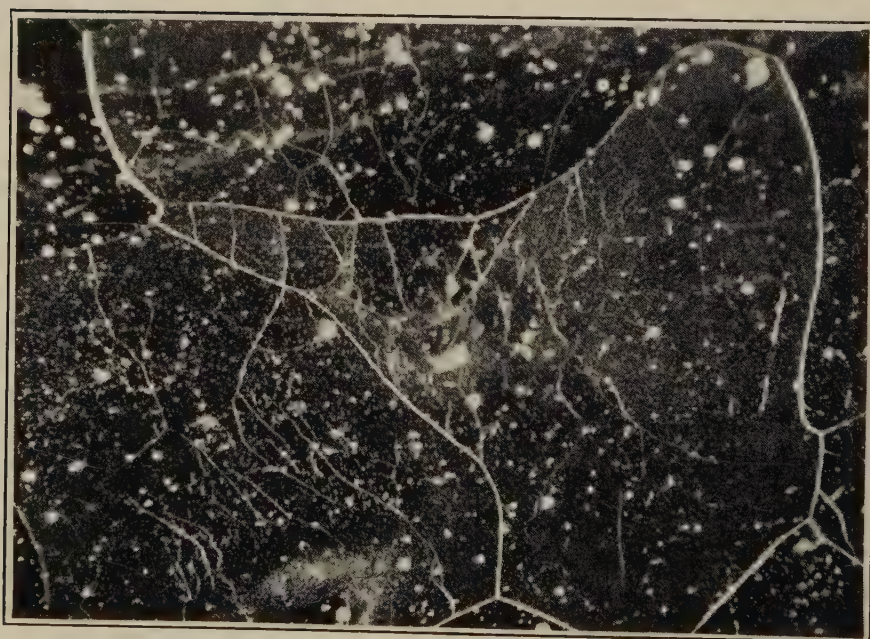


Fig. 10. — Fer pur polygonisé. Micrographie prise sur fond noir.

x 450

CHAPITRE II

PRÉPARATION DE GROS CRISTAUX DE FER PUR

La préparation d'échantillons de fer de haute pureté avait pour but l'étude de certaines propriétés de ce métal et en particulier sa recristallisation. Nous avons donc été amené à essayer de préparer des gros cristaux de fer pur mais nous nous sommes aperçu que les méthodes classiques ne donnaient aucun résultat. Nous avons pu cependant mettre au point une méthode de préparation qui permet d'obtenir des gros cristaux présentant une très bonne perfection cristalline.

I. — INHIBITION DU DEVELOPPEMENT DE LA RECRISTALLISATION DU FER PUR PAR LE PHENOMENE DE POLYGONISATION

La méthode classique de préparation de gros cristaux de fer est la méthode de l'écrouissage critique de Carpenter et Elam [14]. On procède de la façon suivante : Les éprouvettes rectangulaires sont recuites pendant 24 h à 920°C dans un courant d'hydrogène, puis elles sont écrouies par allongement de 3 % et recuites à nouveau dans l'hydrogène pendant 3 j à 880°C. Après refroidissement, elles présentent des cristaux qui peuvent avoir plusieurs centimètres de longueur. Cette méthode a déjà été appliquée avec succès pour un grand nombre de métaux et alliages.

Dans le cas du fer pur, elle ne permet pas de préparer des gros cristaux de recristallisation. Nous avons pensé que la valeur de l'écrouissage critique à donner aux éprouvettes de fer pur pouvait être différente de celle qu'il faut donner aux éprouvettes de fer industriel. Nous avons alors soumis une série d'éprouvettes à des écrouissages par allongement compris entre 1 et 10 %. Le résultat a été négatif. Si l'on fait varier les conditions de mise en température des échantillons, en portant brutalement le métal à 880°C ou bien en faisant monter très lentement la température, il n'y a pas de grossissement des cristaux. Si le recuit préliminaire est fait au-dessous de la température du point A_1 , par exemple à 880°C, le résultat est encore négatif même si on donne ensuite aux éprouvettes un écrouissage compris entre 1 et 10 % [15] [16].

L'examen micrographique des éprouvettes soumises à ces différents traitements nous a permis d'observer que presque tous les grains présentaient l'aspect caractéristique des cristaux polygonisés. Les échantillons sont polis électrolytiquement dans le bain de Jacquet et attaqués à l'acide picrique en solution à 5 % dans l'alcool éthylique. Cette attaque est longue et doit être parfois prolongée pendant plusieurs heures. La micrographie de la *figure 9* montre, au grossissement 450, l'aspect du fer polygonisé. Les joints intragranulaires sont fins et les sous-grains de petite dimension. La micrographie de la *figure 10* a été prise en fond noir, au grossissement 450. Par cette méthode, la mise en évidence de la polygonisation est facile, même si l'attaque chimique n'a pas été prolongée pendant très longtemps.

Le comportement très différent du fer industriel et du fer pur nous a conduit à penser que les impuretés pouvaient jouer un rôle très important dans la recristallisation du fer. Nous avons fait une contre-expérience en introduisant par cémentation gazeuse de petites quantités de carbone dans le fer. Le choix du carbone était déterminé par la facilité avec laquelle cet élément peut être ajouté au fer et par la possibilité que l'on avait de l'éliminer par recuit dans l'hydrogène. Par une méthode que nous exposerons plus loin, nous avons pu préparer des éprouvettes présentant une teneur en carbone variant régulièrement d'une extrémité à l'autre. Après un écrouissage par allongement de 3 %, les éprouvettes étaient recuites pendant 3 j à 880°C dans l'hydrogène. La *figure 11* représente une éprouvette qui présentait avant recuit un gradient de concentration en carbone variant d'une extrémité à l'autre, dans le sens de la flèche, de 0,010 % à 0,050 %. On observe qu'après écrouissage et recuit dans l'hydrogène, la recristallisation à gros grains s'est produite brusquement à partir d'une zone dont la teneur initiale en carbone avait une valeur bien déterminée. L'examen microgra-

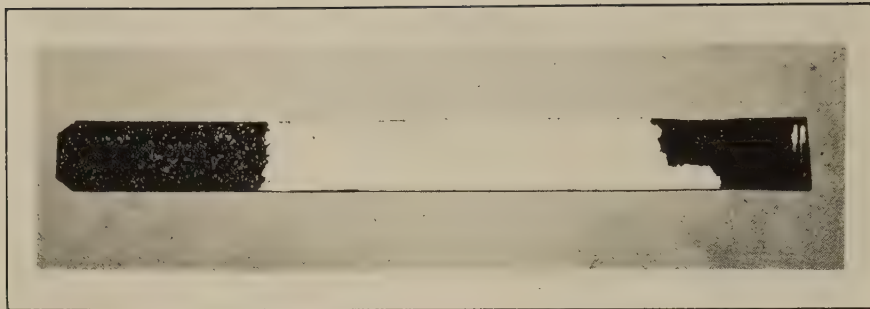


Fig. 11. — Eprouvette présentant un gradient de concentration en carbone.
La flèche indique le sens de la concentration initiale croissante en carbone.

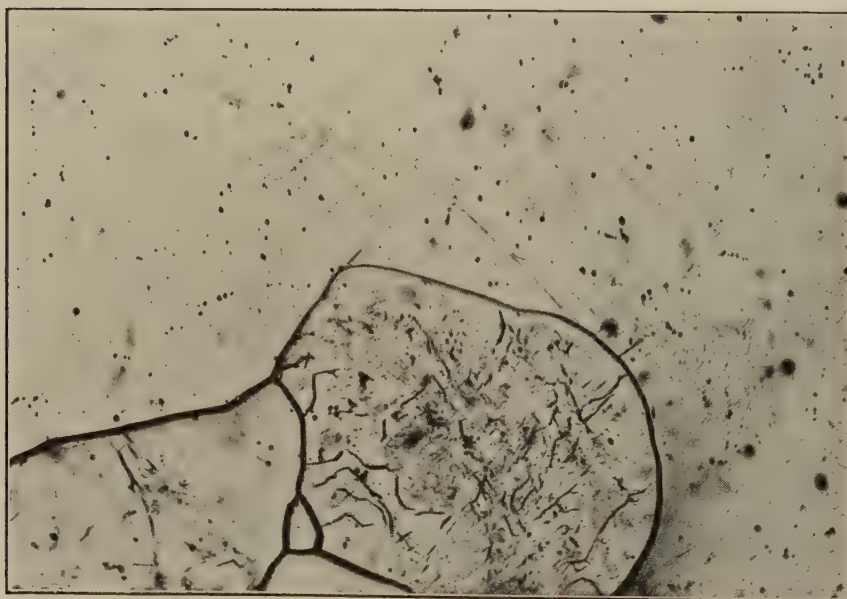
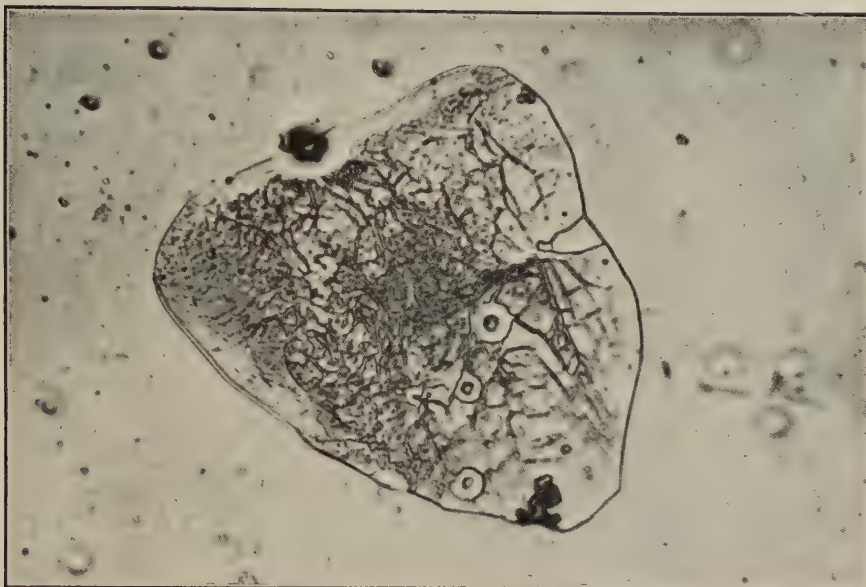


Fig. 12. — Limite entre la zone à petits grains polygonisés et le gros cristal. x 350



x 450

Fig. 13. — Cristal insulaire polygonisé ayant subsisté au milieu d'un gros cristal.

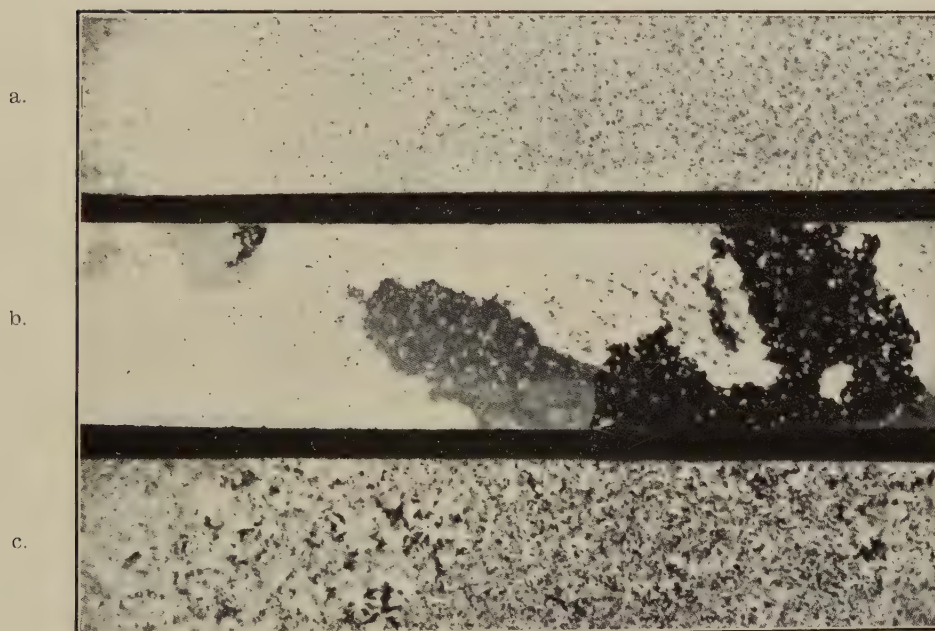


Fig. 14. — Fer Armco.

- a. Recuit 24 h à 950°C dans l'hydrogène.
- b. Recuit 24 h à 950°C dans l'hydrogène, allongé de 3 % et recuit 3 j à 850°C dans l'hydrogène.
- c. Recuit 8 j à 950°C dans l'hydrogène, allongé de 3 % et recuit 3 j à 850°C dans l'hydrogène.

phique de cette éprouvette a montré que, comme dans les expériences précédentes, la zone polycristalline présentait une structure polygonisée. Nous avons observé également la limite entre la zone polycristalline et le gros cristal. La micrographie de la *figure 12*, prise au grossissement 350, montre bien que les cristaux de la zone polycristalline sont polygonisés alors que le gros cristal ne l'est pas. On observe parfois dans les gros cristaux de petits cristaux insulaires qui ont résisté à la croissance du monocristal. La micrographie de la *figure 13* montre, au grossissement 450, l'aspect d'un tel cristal. On observe qu'il a une structure polygonisée. Cet aspect est semblable à celui observé par Lacombe et Berghezan dans les cristaux insulaires qui subsistent après recristallisation dans les gros cristaux d'alliages d'aluminium à 12 % de zinc [17].

L'influence des impuretés sur la recristallisation du fer est bien mise en évidence par l'expérience suivante : Nous avons dit que la méthode de l'écrouissage critique donnait d'excellents résultats pour la préparation de gros cristaux de fer pur industriel. Si au lieu de donner aux éprouvettes de fer Armco un recuit préliminaire de quelques heures à 950°C dans l'hydrogène, on prolonge ce recuit pendant plusieurs jours, autrement dit si on pousse au maximum l'élimination des impuretés métalloïdiques du fer, on constate que les plaquettes, allongées ensuite de 3 % et recuites à 880°C pendant 3 j, ne présentent plus de gros cristaux et que les petits grains sont polygonisés. La *figure 14 a* montre l'aspect d'une éprouvette de 1 mm d'épaisseur recuite 24 h à 950°C dans l'hydrogène. Après allongement de 3 % et recuit à 850°C, il y a formation de gros cristaux (*fig. 14 b*). Si le recuit préliminaire à 950°C dans l'hydrogène a duré 8 j, après écrouissage et recuit, il n'y a plus formation de gros cristaux (*fig. 14 c*).

Ces expériences montrent d'une part qu'il y a une inhibition du développement de la recristallisation du fer pur par le phénomène de polygonisation, et d'autre part que la présence de carbone peut permettre la recristallisation à gros grains du fer. Nous avons donc cherché à préciser les conditions dans lesquelles cette recristallisation pouvait se produire.

* *

II. — METHODE DE PREPARATION DE GROS CRISTAUX DE FER PUR

1. — Carburation des éprouvettes de fer pur.

Nous avons introduit dans le fer pur par cémentation gazeuse des quantités variables de carbone. La cémentation est faite soit sur des éprouvettes de 9 cm de longueur, 1,5 cm de largeur et 0,2 mm d'épaisseur, soit sur des plaquettes de 6 cm de longueur et 2 mm d'épaisseur qui sont, après cémentation, laminées jusqu'à 0,2 mm d'épaisseur et recuites sous vide poussé.

Le fer pur, sous l'une ou l'autre forme, est placé dans un tube en silice dans lequel on fait le vide [18]. On introduit dans le tube un volume d'acétylène déterminé d'après la quantité de carbone que l'on veut fixer dans le métal. L'opération de carburation se fait à 920°C. Elle dure 4 h, puis est suivie d'un recuit d'homogénéisation sous vide à la même température. On peut ainsi préparer des éprouvettes ayant une teneur constante en carbone sur toute leur longueur.

*
* 1

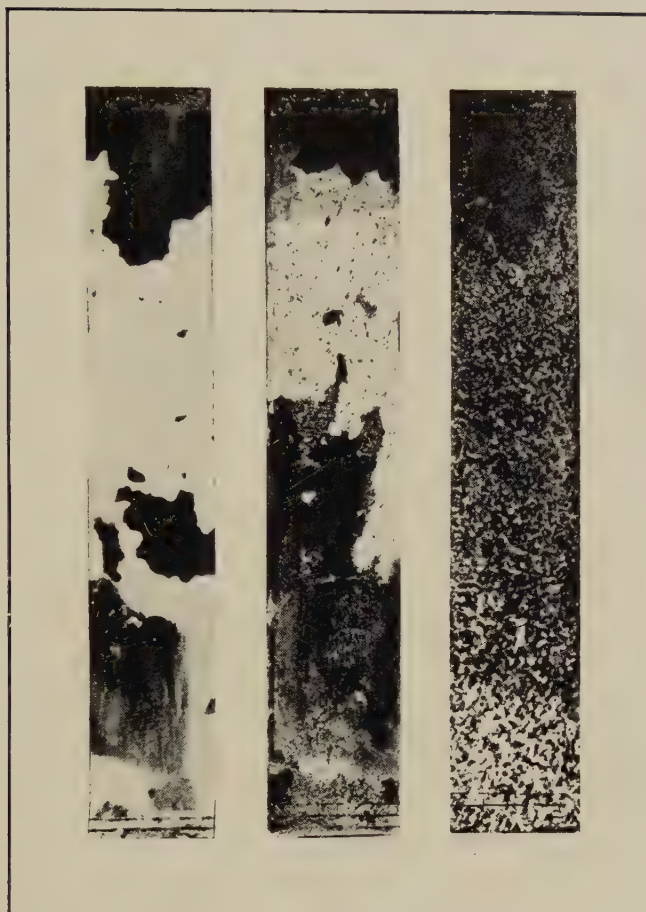
2. — Recuit de recristallisation dans l'hydrogène.

Les éprouvettes carburées sont écrouies par allongement puis recuites à 880°C dans l'hydrogène pur pendant 2 j. Il est indispensable que ces recuits soient effectués dans l'hydrogène. En effet, le carbone a été introduit dans le fer de façon à éviter une polygonisation prématurée des cristaux, mais il faut l'éliminer ensuite pour que le développement des cristaux ne soit pas gêné par le carbure de fer présent aux joints de grains. Ainsi, un recuit sous vide ou sous gaz inerte ne permet pas d'obtenir de gros cristaux. A la fin du recuit de recristallisation dans l'hydrogène, tout le carbone préalablement introduit dans les éprouvettes a été éliminé. Les expériences de Albert [19] faites avec du carbone 14 ont confirmé ce résultat.

Différents facteurs interviennent dans la préparation des gros cristaux de fer pur : teneur initiale en carbone, valeur de l'écrouissage, conditions de mise en température.

Influence de la teneur initiale en carbone.

L'expérience de l'éprouvette présentant un gradient de concentration en carbone ayant indiqué que, après écrouissage et recuit, les gros cristaux prennent naissance dans la zone contenant antérieurement environ 0,030 % de carbone, nous avons préparé une série d'éprouvettes contenant de 0,020 à 0,070 % de carbone.



a.

b.

c.

Fig. 15. — Fer pur contenant initialement 0,039 % de carbone allongé de 3 % et recuit dans l'hydrogène.

- a. Montée en température de 15°C à 880°C en 4 h + recuit de 2 j à 880°C.
- b. Montée en température de 15°C à 650°C en 3 h + recuit de 24 h à 650°C + recuit de 2 j à 880°C.
- c. Montée en température de 15°C à 880°C en 1 mn + recuit de 2 j à 880°C.

Après écrouissage par allongement de 3 % et recuit, nous avons constaté que les plus gros cristaux étaient obtenus avec les éprouvettes ayant une teneur initiale en carbone comprise entre 0,030 et 0,040 %. Pour les teneurs plus basses, il n'y a qu'un faible grossissement du grain. Pour les teneurs voisines de 0,050 % les grains ont une surface de 0,5 cm² environ et pour les teneurs plus fortes le grain grossit très peu. Tous les gros cristaux que nous avons préparés par la suite provenaient de plaquettes contenant environ 0,035 % de carbone.

Influence de la valeur de l'écrouissage.

Pour les teneurs de 0,035 % en carbone, l'écrouissage de 3 % convient pour la préparation de gros cristaux. Il est cependant possible de préparer des gros cristaux avec des plaquettes ayant des teneurs différentes en carbone mais il faut pour cela modifier le taux d'écrouissage. Pour des teneurs comprises entre 0,020 et 0,030 %, il est très difficile de préparer des gros cristaux, même en donnant un écrouissage de 4 à 5 %. Pour des teneurs comprises entre 0,040 et 0,050 %, il faut donner un écrouissage de 2,5 %. Nous avons pu faire recristalliser à gros grains une éprouvette contenant 0,060 % de carbone en lui donnant un écrouissage de 2 %. On voit donc que la valeur de l'écrouissage critique du fer est fonction de la teneur en carbone du métal et qu'elle est d'autant plus petite que la teneur en carbone est plus élevée.

Influence des conditions de mise en température.

Le recuit de recristallisation des éprouvettes carburées et écrouies doit se faire dans des conditions assez précises, de façon à ce que le carbone puisse éviter la polygonisation des cristaux et qu'il soit éliminé ensuite pour permettre aux grains de grossir.

Nous avons étudié trois modes de mise en température des éprouvettes :

— a. L'éprouvette est placée dans un four froid et atteint la température de 880°C en 4 h. Elle est maintenue pendant 2 j à cette température. C'est la méthode courante que nous avons utilisée. On obtient de très gros cristaux.

— b. L'éprouvette est placée dans un four froid et atteint la température de 650°C en 3 h. Elle est maintenue à cette température pendant 24 h. Ensuite, on porte la température du four à 880°C et on la maintient à cette valeur pendant 2 j. On obtient ainsi d'assez gros cristaux mais qui présentent un grand nombre de cristaux insulaires polygonisés. Le départ du carbone pendant le recuit à 650°C a été presque total et certains cristaux se sont polygonisés. Pendant le recuit ultérieur à 880°C, quelques cristaux non polygonisés ont grossi mais les petits grains polygonisés n'ont pas été absorbés et ont ainsi formé des cristaux insulaires.

— c. L'éprouvette est portée brutalement à 880°C dans le four préalablement chauffé. Il n'y a pas de grossissement notable du grain. Les petits cristaux sont polygonisés. Le départ du carbone a été très rapide et la polygonisation est apparue aussitôt, empêchant le développement de la recristallisation.

La figure 15 montre l'aspect macrographique de trois éprouvettes contenant initialement 0,039 % de carbone et qui ont été mises en température, après allongement de 3 %, selon les trois modes que nous venons d'exposer. On voit que les cristaux insulaires sont nombreux dans les gros cristaux préparés par la seconde méthode.

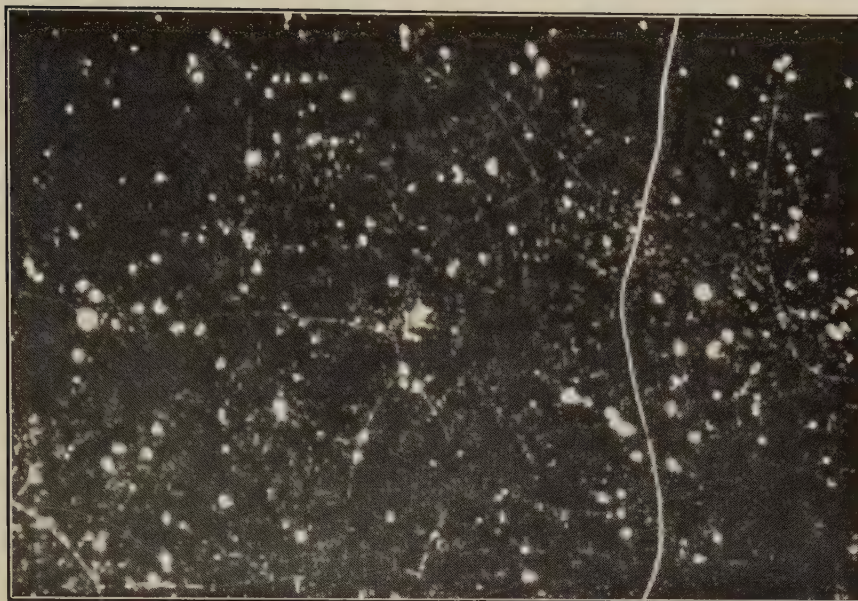
La micrographie de la figure 16 montre que les petits grains de l'éprouvette préparée par la troisième méthode sont polygonisés.

La méthode utilisée pour préparer les gros cristaux de fer pur est donc la suivante : on introduit 0,035 % de carbone dans les éprouvettes de fer ; après écrouissage par allongement de 3 %, les éprouvettes sont recuites dans l'hydrogène à 880°C pendant 2 j. La montée en température depuis 15°C jusqu'à 880°C se fait en 4 h environ.

**

III. — ETUDE AUX RAYONS X DES GROS CRISTAUX DE FER PUR

Pour déterminer la qualité des gros cristaux de fer pur, nous avons utilisé la méthode des taches de Laue focalisées à grande distance de Guinier et Tennevin [20]. Son principe est le suivant : on fait tout d'abord un diagramme de Laue par transmission à petite distance, par exemple 3 cm, du cristal étudié ; puis on tourne dans son plan le cristal de façon à ce que la tache correspondant à une famille de plans déterminés se trouve dans le plan horizontal passant par la source de rayons X. On place ensuite le cristal à 50 cm de la source de



(x 225)

Fig. 16. — Micrographie faite sur l'éprouvette c de la figure précédente.
Examen en fond noir.

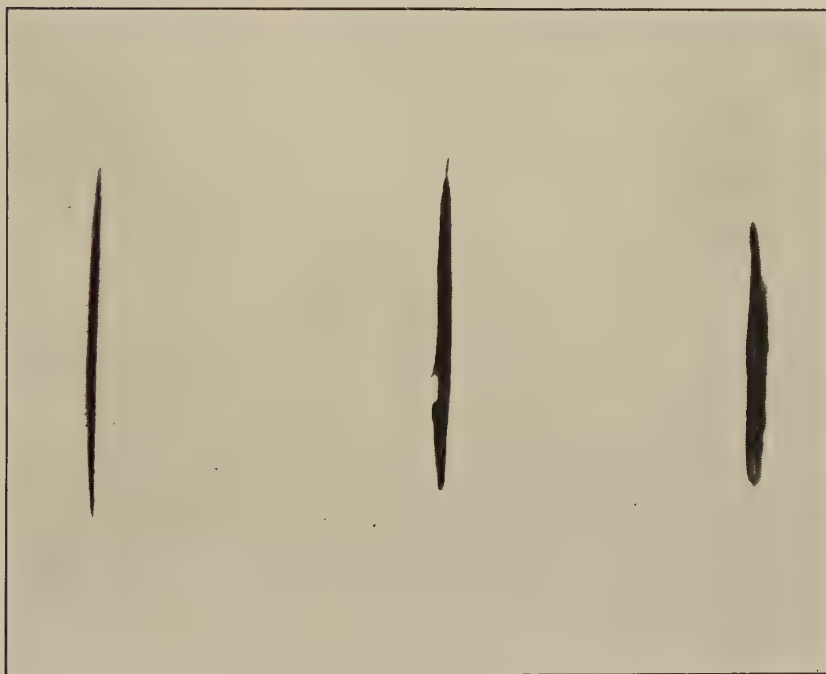


Fig. 17. — Taches de Laue focalisées à grande distance, relatives aux familles de plans d'indices (110), (211), (231) sélectionnées dans trois gros cristaux de fer pur.

rayons X et le film photographique dans la position où il y a focalisation du rayonnement diffracté pour une famille de plans considérée. La surface du cristal irradiée est de l'ordre de 1 cm^2 . Si le cristal est parfait, on obtient une tache qui a la forme d'une droite verticale fine. La *figure 17* montre l'aspect des taches relatives aux familles de plans (110), (211) et (231) sélectionnées dans trois gros cristaux. La désorientation des plans est petite, de l'ordre de 1 à 2 mn d'arc. Il faut évidemment pour obtenir des gros cristaux présentant une bonne perfection cristalline que certaines précautions soient prises. En particulier, il faut que les éprouvettes écrouies soient placées sur un support suffisamment rigide pour qu'elles ne subissent pas de fluage pendant le recuit de recristallisation. Il faut également manipuler avec beaucoup de précautions quand on soumet les monocristaux à un polissage ou à un examen aux rayons X, afin de ne pas les écrouir, ce qui se traduirait par un élargissement des taches de Laue.

CHAPITRE III

ÉTUDE DE LA POLYGONISATION DU FER PUR

Comme nous venons de le montrer, l'une des caractéristiques essentielles du fer pur est son aptitude à la polygonisation. Il était donc intéressant de suivre l'apparition et l'évolution de cette structure et de voir en particulier qu'elle était l'influence exercée par les traces d'impuretés.

Nous rappellerons brièvement quel est le mécanisme de formation de la structure polygonisée. Un cristal parfait déformé dans le domaine plastique contient un grand nombre de dislocations positives ou négatives réparties au hasard dans le cristal. La présence de ces dislocations crée des courbures dans le réseau. Si on soumet le cristal déformé à un recuit, les dislocations peuvent se déplacer. Il en résulte deux effets : d'une part les dislocations de sens contraire qui se rencontrent s'annulent, d'autre part les dislocations d'un même signe restant en excès ont tendance à s'aligner dans certains plans. Cottrell [21] a montré que cet arrangement correspondait à une énergie plus faible du réseau. Les discontinuités d'orientation du réseau se localisent dans ces plans cristallins et les blocs qu'ils limitent contenant moins de dislocations présentent moins de courbures et ont donc une structure qui devient progressivement plus parfaite. La désorientation entre les différents blocs est faible. On arrive ainsi à l'état polygonisé.

Les alignements de dislocations constituent les sous-joints ou joints intragranulaires du cristal et les blocs limités par ceux-ci s'appellent les sous-grains [22]. L'examen micrographique permet de montrer les contours matériels des sous-grains et, par diffraction des rayons X, on peut déterminer leur orientation relative. Nous avons dit que la méthode des taches de Laue focalisées à grande distance donnait pour chaque famille de plans d'un cristal parfait une tache de diffraction constituée par une droite verticale fine. Si, après polygonisation, le cristal présente quelques sous-grains dont l'orientation est assez différente, on n'observe plus une ligne pour chaque famille de plans mais un ensemble de lignes parallèles. En mesurant l'écartement de ces lignes, on peut calculer la désorientation des blocs. Si le cristal polygonisé contient de nombreux sous-grains très faiblement désorientés les uns par rapport aux autres, la tache de Laue est plus large et présente des renforcements d'intensité en certains points.

*
* *

I. — POLYGONISATION DU FER PUR

Nous avons étudié parallèlement par micrographie et aux rayons X l'apparition et l'évolution de la polygonisation du fer pur. Cette étude a été faite sur des gros cristaux faiblement déformés et recuits ensuite à différentes températures. Après chaque traitement thermique, le cristal a été poli électrolytiquement puis attaqué et examiné au microscope. Puis on a étudié l'aspect de la tache de Laue focalisée à grande distance diffractée par une famille de plans cristallins. La *figure 18* montre l'évolution de l'aspect de la tache de Laue diffractée par la famille de plans (331) d'un monocristal. Avant tout traitement (*fig. 18 a*), la désorientation de la famille de plans est de 5 à 10 mn. Après allongement de 4 % du cristal, la désorientation est cinq fois plus grande (*fig. 18 b*). Après recuit de 20 h à 200°C, on commence à apercevoir une striation de la tache (*fig. 18 c*) et cet aspect s'accroît après recuit à 300°C (*fig. 18 d*), 400°C (*fig. 18 e*) et 800°C (*fig. 18 f*). Si le recuit à 800°C est prolongé pendant plusieurs jours, l'aspect de la tache de Laue ne se modifie plus [23].

L'examen micrographique ne montre rien de particulier après recuit du monocristal à 200°C. Après recuit à 300°C, les sous-grains apparaissent nettement. La micrographie de la *figure 19*, prise au grossissement 180, montre que les sous-joints sont constitués par une succession de figures d'attaque mal formées. Après recuit à 400°C (*fig. 20*, x 150) la polygonisation est particulièrement nette. Après recuit à 800°C, la polygonisation ne se modifie pratiquement plus, même si le recuit est prolongé pendant plusieurs jours.

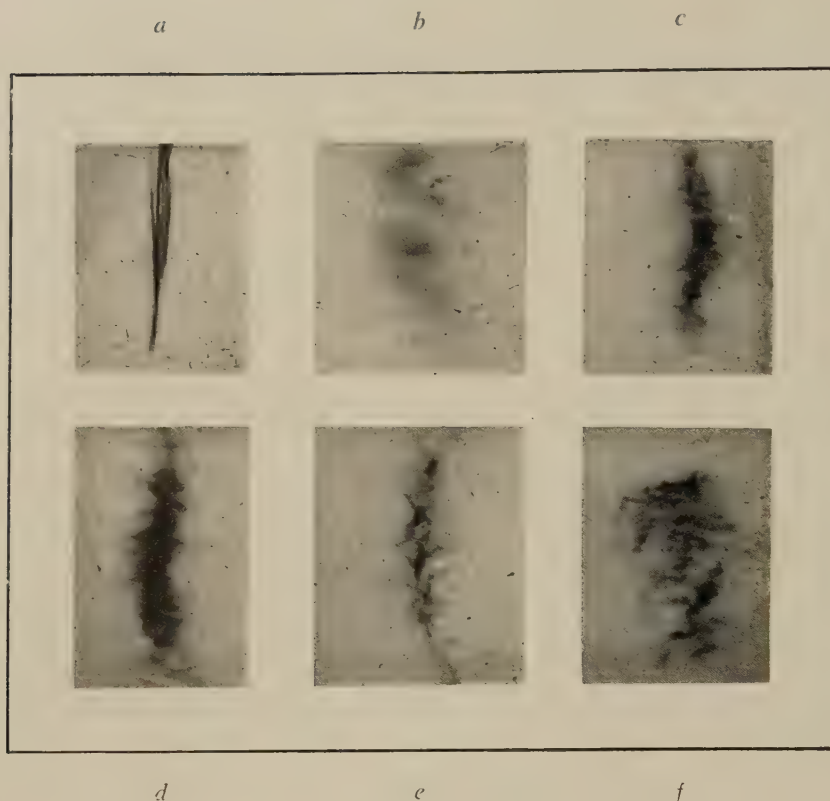


Fig. 18. — Tache de Laue d'indice (331) focalisée à grande distance sur un échantillon monocristallin de fer pur.

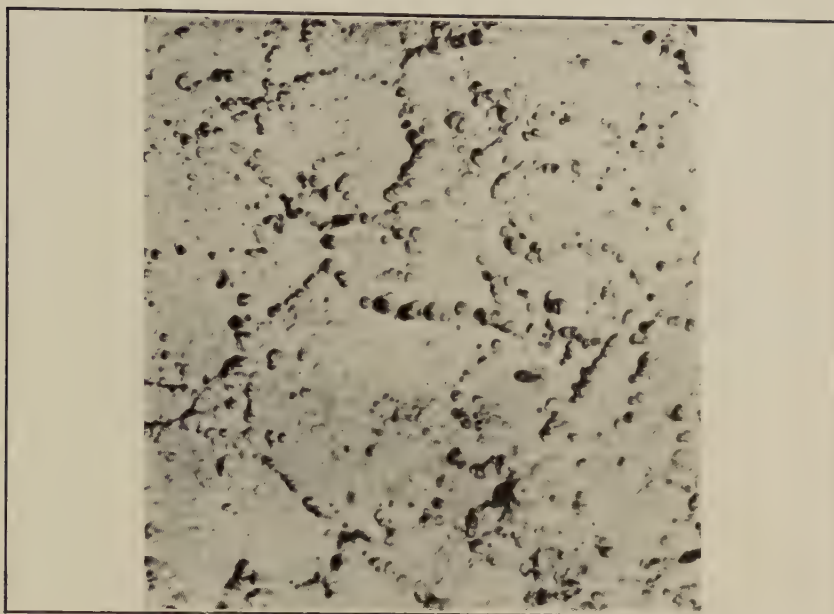
- a* — Avant traction
- b* — Après traction de 4 %
- c* — Après recuit de 20 h à 260°C
- d* — Après recuit supplémentaire de 20 h à 300°C
- e* — Après recuit supplémentaire de 20 h à 400°C
- f* — Après recuit supplémentaire de 20 h à 800°C.

Les monocristaux déformés par pliage présentent très facilement la polygonisation. En effet ce mode de déformation crée dans le cristal un grand excès de dislocations d'un même signe, ce qui favorise l'apparition de la structure polygonisée. La *figure 21* montre l'aspect des taches de Laue focalisées à grandes distances, relatives à trois familles de plans d'indices (321), (130), (010) d'un monocristal déformé par pliage sur une matrice cylindrique de façon à lui donner un écrouissage de 1,2 %, et recuit ensuite pendant 12 h à 250°C. Les taches sont formées de lignes parallèles qui indiquent la présence dans le gros cristal de blocs légèrement désorientés les uns par rapport aux autres.

La micrographie de la *figure 22*, prise au grossissement 550, montre l'aspect d'un tel cristal après recuit de 20 h à 800°C. On observe que certains sous-joints sont constitués par un alignement de figures de corrosion.

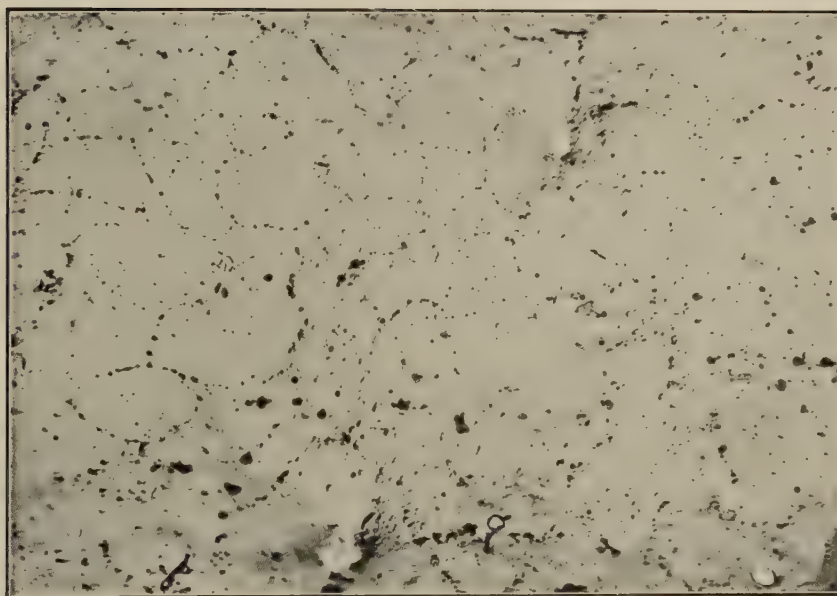
Ces différentes expériences montrent donc que le fer pur légèrement écroui se polygonise dès les basses températures et que cette structure particulièrement stable n'évolue plus même si le métal est ensuite soumis à des recuits prolongés à haute température.

*
**



x 180

Fig. 19. — Monocristal de fer pur polygonisé après recuit
de 20 h à 300°C.



x 150

Fig. 20. — Monocristal de fer pur polygonisé après recuit
de 20 h à 400°C.

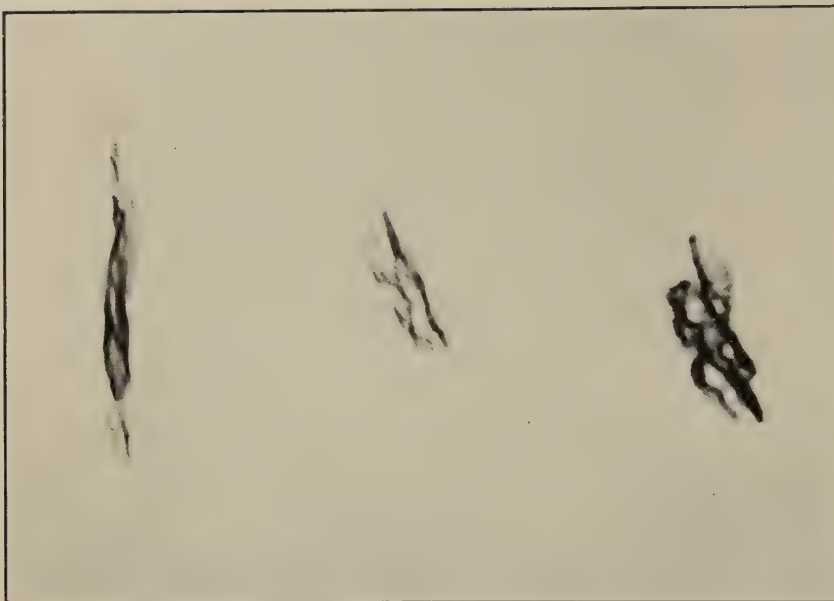


Fig. 21. — Taches de Laue focalisées à grande distance relatives aux familles de plans d'indices (321), (130) et (010) d'un monocristal de fer pur déformé de 1,2 % par pliage et recuit 12 h à 250°C.

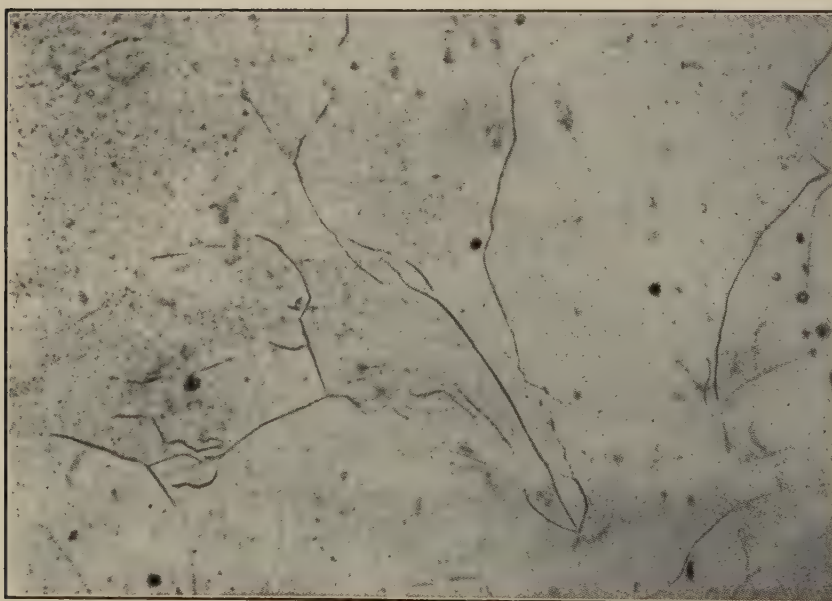


Fig. 22. — Monocristal de fer pur polygonisé après recuit x 550
de 20 h à 800°C.

II. — INFLUENCE DE CERTAINES IMPURETES

Nous avons déjà indiqué que les impuretés jouaient un grand rôle dans la recristallisation du fer pur et que pour certaines teneurs en carbone par exemple il était possible d'éviter la polygonisation du métal et par suite de permettre le développement de la recristallisation. Dans le but d'interpréter ce phénomène, nous avons été conduit à comparer l'aptitude à la polygonisation du fer pur à celle du fer contenant des traces de carbone, ou à celle d'un fer industriel.

Par cémentation gazeuse, nous avons introduit dans un gros cristal de fer pur 0,015 % de carbone. Le cristal a été ensuite déformé par pliage et recuit sous vide à différentes températures.

Alors qu'un gros cristal de fer pur déformé dans les mêmes conditions commence à se polygoniser dès 200°C, il faut que le gros cristal de fer carburé ait été recuit à 650°C pour que les taches de Laue focalisées à grande distance commencent à se modifier. La *figure 23 a* montre l'aspect de la tache (122) donnée par le gros cristal carburé avant tout traitement mécanique. La désorientation des plans réticulaires est de 1 à 2 minutes. Après allongement (*fig. 23 b*), elle est fortement élargie. Après recuit sous vide de 48 h à 850°C (*fig. 23 c*), la striation de la tache est nette et cet aspect s'accroît après un recuit de 12 h à 750°C dans l'hydrogène (*fig. 23 d*). Ce dernier recuit, bien qu'effectué à une température inférieure à celle du recuit précédent, a accentué la striation de la tache de Laue car la présence d'hydrogène a permis l'élimination du carbone et favorisé la polygonisation.

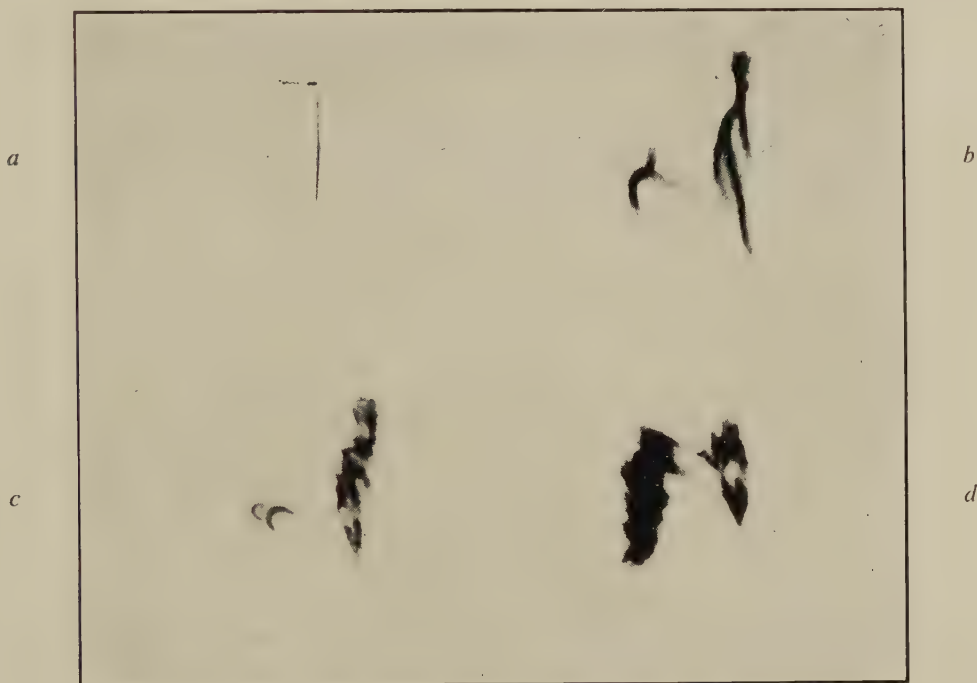


Fig. 23. — Taches de Laue focalisées à grande distance d'un gros cristal de fer pur contenant 0,015 % de carbone :

- a* — Avant tout traitement
- b* — Après pliage
- c* — Après recuit de 48 h sous vide à 850°C
- d* — Après recuit de 12 h sous hydrogène à 750°C.

La même étude a été faite avec des gros cristaux de fer Armco. La *figure 24* montre l'aspect de la tache de Laue, avant tout traitement (*fig. 24 a*) et après allongement de 1,2 % (*fig. 24 b*). Un recuit de 12 h à 600°C (*fig. 24 c*) la modifie très peu mais après un recuit de 12 h à 850°C (*fig. 24 d*) la fragmentation est nette.

Le fer pur contenant des traces d'impuretés se polygonise donc à une température beaucoup plus élevée que le fer pur déformé dans les mêmes conditions.

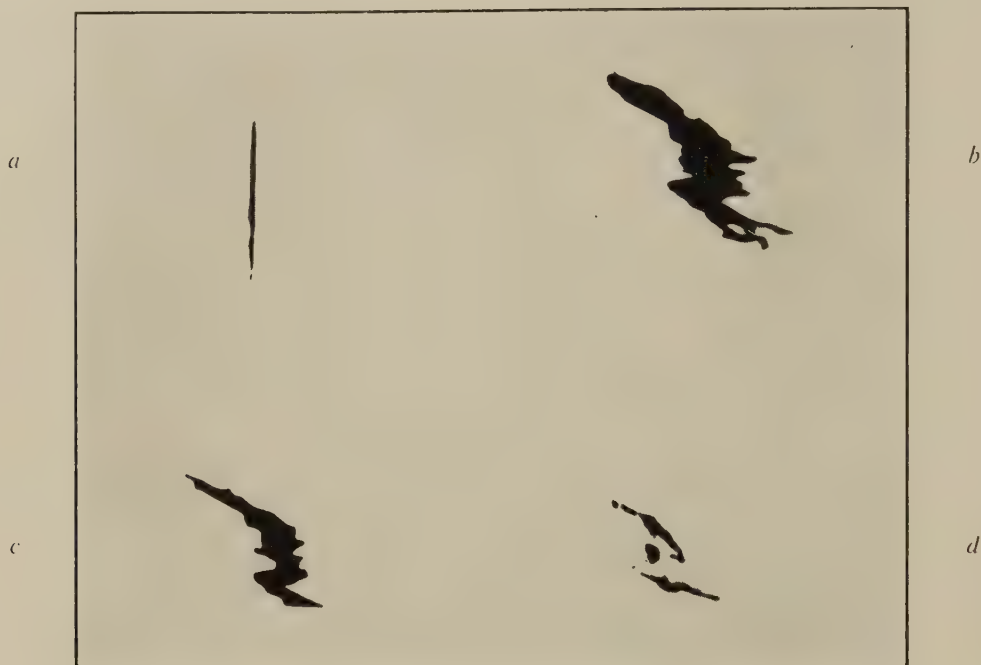


Fig. 24. — Monocristal de fer Armco. Taches de Laue focalisées à grande distance.

- a* — Avant déformation
- b* — Après allongement
- c* — Après recuit de 12 h à 600°C
- d* — Après recuit de 12 h à 850°C.

*
**

III. — INTERPRETATION DES RESULTATS

La polygonisation peut être considérée comme un rassemblement des défauts d'un cristal. Quand le fer est pur, le déplacement et l'alignement des dislocations pendant le recuit sont faciles et peuvent se produire dès les basses températures. Par contre, si le métal contient certaines impuretés le déplacement des dislocations est beaucoup plus difficile. C'est en effet une propriété fondamentale des dislocations d'attirer à elles les impuretés, en particulier celles qui, comme le carbone, ont un petit diamètre atomique. Les impuretés ont donc tendance à empêcher le déplacement des dislocations et il faudra fournir une grande énergie, donc opérer à température élevée, pour qu'elles puissent se mettre en mouvement et s'aligner.

De la même façon on peut expliquer le rôle des traces de carbone dans la préparation des gros cristaux. Pendant le recuit d'une éprouvette de fer contenant 0,035 % de carbone et allongée de 3 %, les atomes de carbone bloquent les dislocations et il n'y a pas de polygonisation des cristaux. La température de l'éprouvette continuant à s'élever, il y a élimination du carbone par réaction avec l'hydrogène et le grossissement des grains s'effectue normalement. Il ne s'agit pas ici d'une croissance discontinue due à l'élimination ou à la mise en

solution d'une phase dispersée comme dans les expériences de Beck [24]. Le carbone ne sert qu'à bloquer les dislocations et à éviter la polygonisation du fer à basse température. On peut d'ailleurs obtenir le même résultat en introduisant dans le fer environ 0,030 % de silicium à la place du carbone. Dans ce cas, le silicium est en solution solide et ne s'élimine à aucun moment de l'opération. Le recuit de recristallisation peut alors s'effectuer sous vide ou dans une atmosphère inerte.

*
* *

IV. — COMPARAISON ENTRE LE COMPORTEMENT DU FER ET CELUI DE L'ALUMINIUM

Les propriétés caractéristiques de la structure polygonisée que nous avons mises en évidence dans les cristaux de fer pur se retrouvent dans le cas de l'aluminium. Montuelle et Chaudron [25] ont montré que la méthode du four à translation qui permet de préparer de très gros monocristaux orientés d'aluminium technique ne donnait aucun résultat quand le titre de l'aluminium atteignait 99,95 % ou plus, et que les petits cristaux formés avaient une structure polygonisée. Ils ont alors fait une contre-expérience en introduisant 0,04 % de lithium dans l'aluminium de titre 99,99 % et ils ont observé que, comme dans le cas du fer, il n'y avait pas de structure polygonisée et que la recristallisation à gros grains pouvait se produire. En éliminant plus ou moins le lithium, la structure polygonisée réapparaît.

Comme dans le cas du fer également, la polygonisation de l'aluminium apparaît d'autant plus facilement que le métal est plus pur et la structure polygonisée est très stable. De Beaulieu [26] observe la polygonisation des monocristaux d'aluminium par trempe à l'eau depuis 630°C et recuit à la même température. Mais alors qu'avec l'aluminium de titre conventionnel 99,99,5 % préparé au Laboratoire de Vitry par la méthode de la zone fondue [27] la striation des taches de Laue focalisées à grande distance commence à apparaître après 6 h de recuit et devient très nette après 12 h, il faut attendre 24 h avec l'aluminium de titre 99,95 % et 100 h avec l'aluminium commercial 99,5 %. Quel que soit l'aluminium utilisé, l'aspect de la tache de Laue n'évolue plus si l'on prolonge le recuit pendant plusieurs jours.

Il existe cependant des différences entre le comportement du fer et celui de l'aluminium. La polygonisation du fer apparaît à basse température alors que celle de l'aluminium ne prend naissance qu'après des recuits à 630°C, c'est-à-dire près de la température de fusion. La dimension des blocs polygonisés est également différente dans le fer et l'aluminium. Dans le fer, ces blocs ne sont visibles qu'au microscope ou par rayons X alors que dans le cas de l'aluminium, après polissage électrolytique et attaque au réactif des trois acides, il est souvent possible de les voir à l'œil nu. Leur surface peut atteindre plusieurs millimètres carrés. Par micrographie on observe que les joints intragranulaires sont constitués par un alignement de figures de corrosion très bien formées [28].

CHAPITRE IV

ÉTUDE DE QUELQUES PROPRIÉTÉS DU FER PUR

Dans les chapitres précédents, nous avons montré que le fer pur avait des propriétés particulières du point de vue de la recristallisation. Au cours d'autres recherches, nous avons pu observer que ce métal présentait par ailleurs des propriétés intéressantes qui sont elles aussi fortement influencées par les traces d'impuretés.

Dans ce chapitre, nous exposerons tout d'abord les résultats relatifs au chargement en hydrogène cathodique du fer pur, et nous étudierons ensuite ses propriétés mécaniques.

I. — CHARGEMENT EN HYDROGENE CATHODIQUE

L'hydrogène, par la dimension et la structure de son atome, peut diffuser dans les métaux et dans le fer en particulier. Le système fer-hydrogène a été beaucoup étudié [29] et de nombreuses recherches ont été faites sur l'adsorption et la diffusion de l'hydrogène dans le fer.

Dans une étude récente, Duflot [30] a déterminé quelles étaient les conditions les plus favorables à l'absorption de l'hydrogène cathodique par le fer Armco. Il a montré en particulier l'influence de l'état de surface. Ce sont les éprouvettes polies électrolytiquement qui absorbent le plus d'hydrogène. Ce polissage, en éliminant les imperfections à la surface du métal, empêche la réaction $H + H \rightarrow H_2$ de se produire et permet ainsi à l'hydrogène absorbé à la surface de pénétrer dans le métal sous forme d'atome ou de proton. La structure du fer joue également un rôle important sur l'aptitude au chargement.

Si la solubilité de l'hydrogène dans le fer est bien admise, la forme sous laquelle il est présent dans le métal est encore discutée. L'hydrogène se place-t-il en insertion dans le réseau ou bien est-il adsorbé sur les parois des défauts ?

Nous avons pensé que l'étude du chargement en hydrogène du fer très pur pouvait apporter une contribution intéressante à la solution de ce problème.

* *

Conditions expérimentales.

Les éprouvettes polies électrolytiquement sont placées à la cathode d'une cellule électrolytique, l'anode étant une feuille de plomb (*fig. 25*). L'électrolyte S est une solution d'acide sulfurique 10 N ($d = 1,29$). La tension est de 110 V et la densité de courant de 10 A/dm². L'anode est séparée de la cathode par un vase poreux D. Le bac d'électrolyse V en verre Pyrex est placé dans une saumure B de chlorure de calcium à — 12°C. Les arrivées de courant passent à travers une plaque de plexiglas P qui sert de couvercle au bac d'électrolyse et évite les projections de saumure dans l'électrolyte. La durée des chargements est de 8 h, ce qui est très suffisant, la saturation étant atteinte après un chargement de 4 h. Le dégazage se fait dans une éprouvette remplie de mercure et chauffée à 115°C. Par cette méthode, on recueille plus de 80 % des gaz introduits dans le fer.

Le recuit dans l'hydrogène pur et sec diminue l'aptitude au chargement du fer en améliorant la structure cristalline par libération des tensions et en exerçant une action purificatrice par élimination des impuretés métalloïdiques. Après 1 h 30 de recuit à 920°C dans l'hydrogène, le fer Armco absorbe 102 cm³/100 g ; après 12 h, 95 cm³/100 g et après 70 h, 77 cm³/100 g. Les différentes éprouvettes chargées en hydrogène cathodique présentent alors des soufflures à leur surface et des défauts internes qui peuvent être soit inter, soit intracristallins.

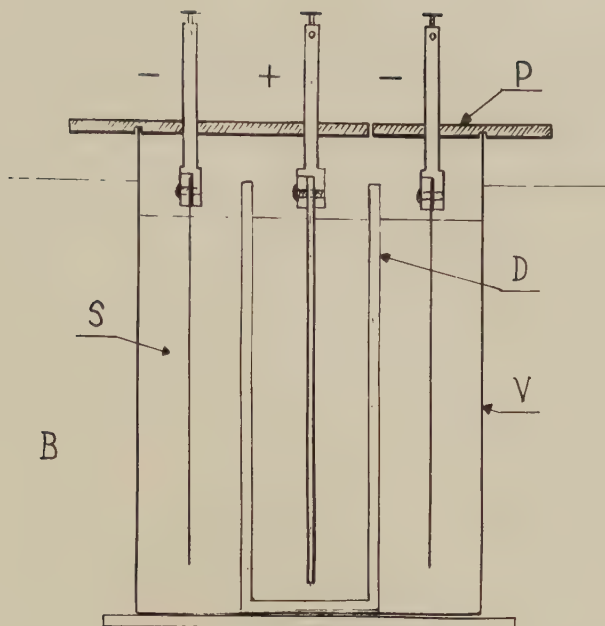


Fig. 25. — Schéma de la cellule de chargement du fer pur en hydrogène cathodique.

Une éprouvette de fer très pur, recuite 24 h à 920°C et chargée dans les mêmes conditions, ne prend que de 15 à 20 cm³/100 g d'hydrogène. De plus, le nombre des soufflures visibles à la surface est très faible.

°
3 8

Influence des conditions de préparation et de recuit des éprouvettes.

Il a été possible de diminuer encore la quantité d'hydrogène absorbé par le fer pur en préparant les éprouvettes dans des conditions bien déterminées et en les soumettant à un recuit prolongé suivi d'un refroidissement lent.

On sait que lorsqu'un métal est soumis à un laminage il se crée dans les cristaux des défauts nombreux que les recuits ultérieurs ne peuvent pas toujours éliminer. De plus, le métal présente une texture de recristallisation qui peut influencer le comportement des éprouvettes vis-à-vis de certaines propriétés.

Nous avons donc utilisé la méthode suivante pour préparer les éprouvettes : les plaques de fer électrolytique de 1,5 à 3 mm d'épaisseur sont recuites pendant 24 h à 930°C dans l'hydrogène. Elles sont ensuite laminées de 30 à 40 %, puis recuites à nouveau dans l'hydrogène pendant 24 h à 930°C. On procède ensuite à un nouveau laminage de 30 à 40 % et à un recuit, et ainsi de suite jusqu'à ce que l'épaisseur des plaquettes atteigne 20/100 mm. Les éprouvettes sont alors soumises à un recuit de longue durée puis elles sont polies électrolytiquement sur toute leur surface et soumises au chargement en hydrogène cathodique.

Le tableau IV donne les résultats obtenus après différents recuits pour les éprouvettes préparées comme il vient d'être dit et pour des éprouvettes laminées depuis l'épaisseur initiale jusqu'à 0,2 mm sans recuits intermédiaires, et chargées en même temps que les premières.

Les éprouvettes ont une pureté semblable après ces différents recuits, la teneur en carbone est de 0,002 % et celle en oxygène de 0,004 %.

Les quantités d'hydrogène absorbé par le fer sont donc très faibles dès que le recuit dans l'hydrogène a été suffisamment long. Les éprouvettes préparées par laminages et recuits successifs prennent toujours moins de

gaz que les autres, ce qui montre que la structure des éprouvettes joue un rôle important dans l'absorption de l'hydrogène cathodique. Lorsque la quantité d'hydrogène absorbé est inférieure à 5 cm³/100 g, aucune soufflure n'est visible à la surface du métal. Les conditions de refroidissement ont une très grande influence sur l'aptitude au chargement. Pour arriver à ce que les éprouvettes n'absorbent pratiquement plus d'hydrogène, il faut que le refroidissement soit très lent, afin d'éviter au maximum la formation de tensions comme il s'en produit dans les métaux refroidis brutalement. Nous avons constaté par exemple qu'une éprouvette préparée et recuite dans des conditions telles qu'elle absorberait 2 cm³/100 g, puis chauffée à 850°C et trempée à l'eau absorbe alors 6 à 10 cm³/100 g.

TABLEAU IV
Résultats des chargements en hydrogène cathodique.

Nature du recuit dans l'hydrogène	Quantité d'hydrogène absorbé, en cm ³ /100g	
	Laminages et recuits alternés	Laminage direct
24 h à 950°C + 6 h à 800°C + 6 h à 500°C	8 Quelques soufflures	17,5 Quelques soufflures
24 h à 950°C + 6 h à 800°C + 16 h à 300°C + 216 h à 280°C	2 Pas de soufflures	5 Pas de soufflures
24 h à 950°C + 12 h à 800°C + 36 h à 550°C + 24 h à 450°C + 72 h à 280°C	1 Pas de soufflures	8 Quelques soufflures
24 h à 950°C, suivi d'un refroidis- sement par paliers de 30°C par jour depuis 850°C jusqu'à la température ambiante	1 Pas de soufflures	5 Pas de soufflures

La méthode de préparation et de recuit est cependant inopérante si le métal utilisé n'est pas très pur : si on prépare et recuit une éprouvette de fer Armco de la manière que nous venons de définir, on constate que la plaquette absorbe 54 cm³/100 g alors que dans les mêmes conditions l'éprouvette de fer pur n'absorbait que 1 à 2 cm³/100 g. Le recuit dans l'hydrogène a éliminé la plus grande partie des impuretés métalloïdiques contenues dans le fer Armco mais non pas les impuretés métalliques si bien qu'il reste un grand nombre de défauts dans le métal.

L'absorption de l'hydrogène par le fer est donc en relation directe avec la présence de défauts dans le métal. Si le fer est pur et si les éprouvettes sont préparées de façon telle qu'elles contiennent peu de défauts, l'absorption d'hydrogène est très faible.

Nous avons précédemment indiqué qu'il était facile de préparer des éprouvettes polycristallines de fer pur polygonisé et nous avons dit que la structure polygonisée présentait des sous-grains possédant peu de défauts, ceux-ci s'étant alignés pour former les sous-joints. Le fer polygonisé devrait donc absorber très peu d'hydrogène. Nous avons comparé l'aptitude au chargement d'éprouvettes de fer pur polygonisées et non polygonisées. Les différences observées sont très faibles, de l'ordre de grandeur de la sensibilité de la méthode de mesure utilisée. On ne peut donc rien en conclure pour le moment. Les monocristaux de fer pur donnent des résultats

semblables à ceux obtenus avec les éprouvettes polycristallines. Immédiatement après leur préparation, c'est-à-dire après un recuit à 850°C suivi d'un refroidissement en 12 heures, ils absorbent de 25 à 30 cm³/100 g d'hydrogène. S'ils sont recuits plusieurs jours à 850°C et refroidis à raison de 30 à 40°C par jour, ils n'absorbent plus que 2 à 5 cm³/100 g d'hydrogène.

**

Influence des impuretés.

Dans le but de voir l'influence de certaines impuretés métalloïdiques sur l'aptitude au chargement en hydrogène cathodique du fer pur, nous avons préparé des éprouvettes contenant de petites quantités de carbone ou d'oxygène. La carburation était faite par la méthode précédemment décrite et l'oxydation soit dans le mélange H₂-H₂O à 850°C, soit par recuit sous vide à 850°C après oxydation superficielle aux couleurs d'interférences. Dans les deux cas, les éprouvettes étaient ensuite recuites sous vide à 950°C puis refroidies lentement depuis cette température. Le *tableau V* donne les quantités de gaz absorbées par les plaquettes ainsi préparées.

TABLEAU V
Quantités de gaz absorbées par les plaquettes.

Plaquette	Quantités d'hydrogène cathodique absorbées, en cm ³ /100 g	
	Métal chargé d'impuretés C ou O ₂	Métal chargé d'impuretés et longuement recuit dans l'hydrogène
Fer pur contenant 0,033 % C ...	36	3 (C % = 0,003)
Fer pur contenant 0,021 % C ...	40	4 (C % = 0,003 ₂)
Fer pur contenant 0,014 % O ₂ ..	31	5 (O ₂ % = 0,004)
Fer pur contenant 0,010 % O ₂ ..	20	3 (O ₂ % = 0,004 ₂)

Les traces d'impuretés augmentent donc considérablement l'aptitude du fer pur au chargement en hydrogène cathodique. Après chargement, les éprouvettes présentent des soufflures. La micrographie de la *figure 26* montre l'aspect d'une plaquette contenant 0,033 % de carbone avant chargement. La micrographie de la *figure 27* montre l'aspect de la même plaquette après chargement en hydrogène. On voit que les soufflures sont nombreuses et localisées principalement aux joints de grains, ce qui est normal puisque l'éprouvette a été refroidie lentement et qu'il y a eu précipitation de carbure aux joints intergranulaires. Pour les éprouvettes oxydées, on observe également après chargement la présence de soufflures aux joints de grains (*fig. 28*).

Si les éprouvettes contenant du carbone ou de l'oxygène sont longuement recuites dans l'hydrogène et refroidies lentement avant chargement, leur aptitude au chargement en hydrogène cathodique redevient très faible.

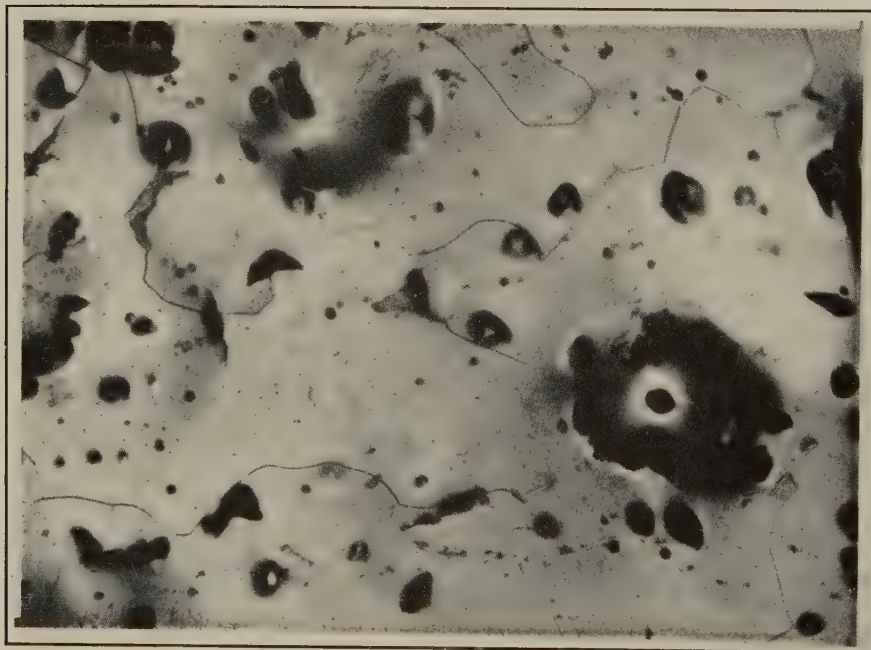
Le chargement en hydrogène cathodique est donc un test assez sensible de la pureté chimique du fer, mais il apparaît également que la pureté cristalline joue un rôle très important. En effet, les éprouvettes de fer pur qui ont donné lieu aux absorptions les plus faibles en hydrogène, par exemple de l'ordre de 2 cm³/100 g, soit moins de un atome pour 10⁴ atomes de fer (il s'agit donc de teneurs négligeables), avaient été obtenues par des recuits prolongés dans l'hydrogène, mais également en laissant le métal se refroidir très lentement dans le four, par exemple en faisant baisser la température de 30°C par jour.

**



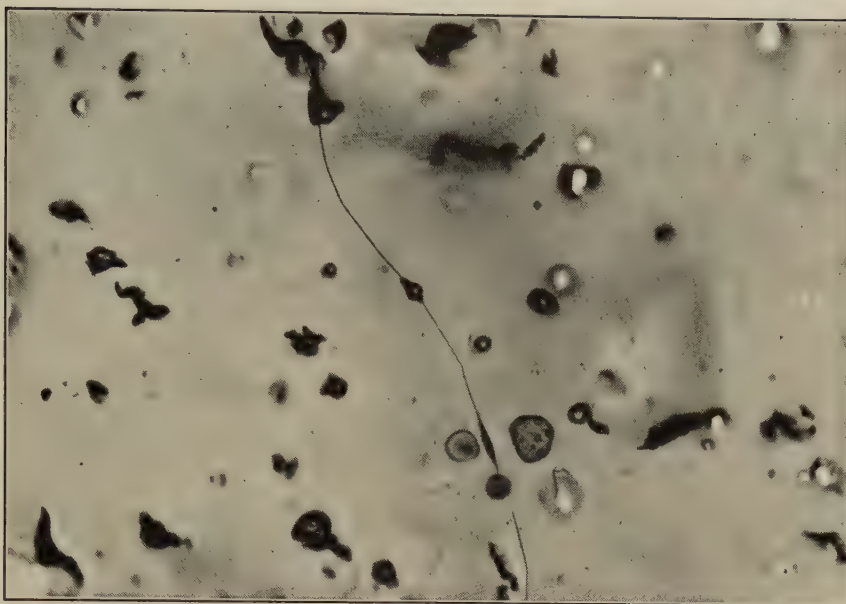
x 180

Fig. 26. — Fer pur contenant 0,033 % de carbone.



x 180

Fig. 27. — Fer pur contenant 0,033 % de carbone après chargement en hydrogène cathodique.



× 400

Fig. 28. — Fer pur contenant 0,014 % d'oxygène après chargement en hydrogène cathodique.

**

II. — ETUDE DES PROPRIETES MECANQUES

L'étude des propriétés mécaniques du fer a été faite à la micromachine Chevenard à enregistrement photographique. Les éprouvettes utilisées avaient soit la forme de rubans rectangulaires de 75 mm de longueur utile, 5 mm de largeur et 0,5 ou 0,2 mm d'épaisseur, soit la forme classique d'éprouvettes à tête de 5 mm de largeur, la longueur utile étant de 39 mm, la largeur de 2,65 mm et l'épaisseur de 0,2 mm. Dans ce dernier cas, elles étaient découpées à l'emporte-pièce. La vitesse de traction était de 7 mm à la minute. Nous avons constaté en effet que c'est pour cette vitesse que l'on obtient les courbes les plus nettes, notamment dans la zone de transition entre les domaines de déformation élastique et de déformation plastique.

Avant de présenter les résultats obtenus avec le fer pur, nous indiquerons certaines propriétés intéressantes observées avec le fer Armco.

I. — Cas du fer Armco.

Les éprouvettes ont été préparées à partir de tôles de 3 mm d'épaisseur laminées à froid jusqu'à 0,5 mm. Elles ont été ensuite recuites à 880°C dans l'hydrogène. La figure 29 a montre l'aspect de la courbe de traction d'une éprouvette recuite pendant 10 h. On observe que le passage entre les domaines de déformation élastique et plastique n'est pas continu et qu'il existe entre ces deux domaines une zone irrégulière marquée par des maxima et minima successifs. Si on arrête le tractionnement quand le point figuratif de la courbe est dans cette zone, on observe sur l'éprouvette des bandes de Piobert-Lüders qui indiquent que la déformation de l'éprouvette n'est pas homogène. La déformation ne devient homogène que lorsque l'onde de Piobert-Lüders a traversé toute l'éprouvette, c'est-à-dire quand le point figuratif a atteint l'extrémité de la zone intermédiaire de la courbe.

Si on trace la courbe de traction d'une éprouvette qui a subi ce premier recuit suivi d'un second recuit de 24 h à 880°C sous vide, on observe qu'elle a une allure très différente (fig. 29 b). L'éprouvette casse très vite sans qu'elle se soit pratiquement allongée et la cassure est intergranulaire. Le fer est devenu fragile. La micrographie de la figure 30 (x 350) montre qu'il y a un précipité fin aux joints de grains.

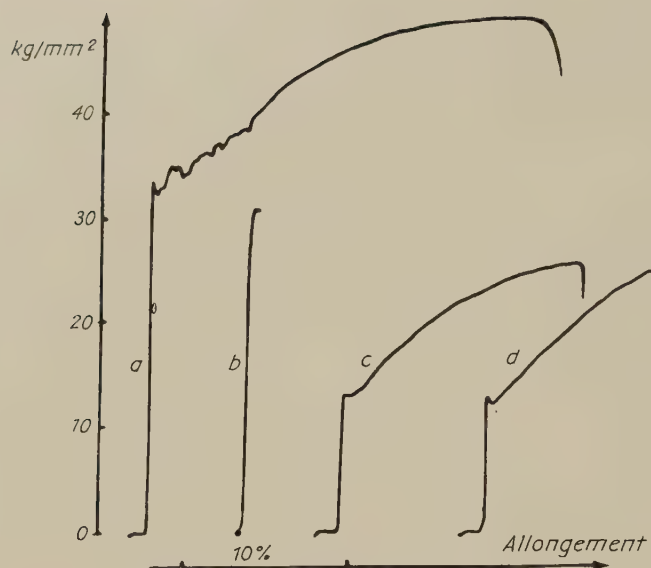


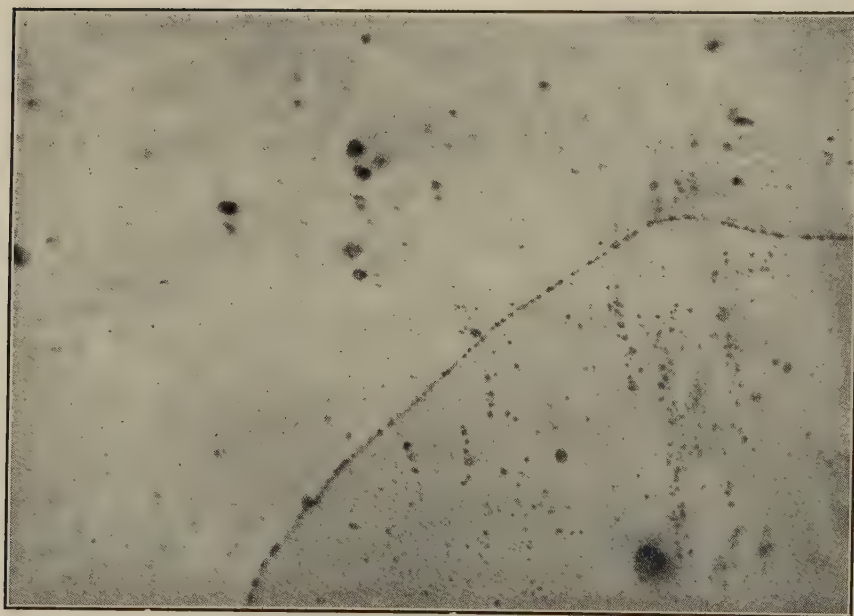
Fig. 29. — Courbes de traction du fer Armco.

a : Recuit dans l'hydrogène 10 h à 880°C

b : a + recuit sous vide 24 h à 880°C

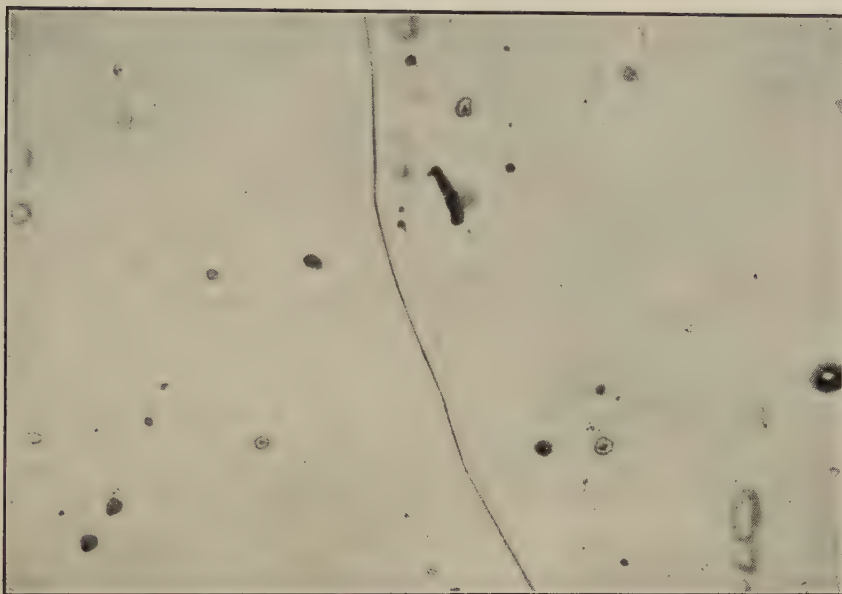
c : b + recuit dans l'hydrogène 10 h à 880°C

d : c + recuit sous vide 24 h à 880°C .



x 350

Fig. 30. — Fer Armco recuit 10 h à 880°C dans l'hydrogène puis 24 h sous vide à 880°C .



x 350

Fig. 31. — Fer Armco recuit 10 h à 880°C dans l'hydrogène puis 24 h sous vide à 880°C et 10 h à 880°C dans l'hydrogène.

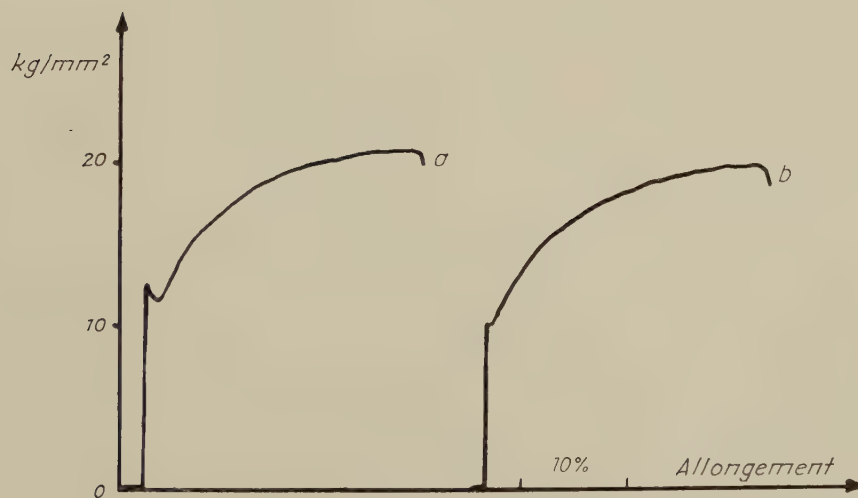


Fig. 32. — Courbes de traction :

a : Fer pur contenant 0,005 % de carbone

b : Fer pur contenant 0,005 % de carbone et recuit dans l'hydrogène 7 h à 350°C.

La *figure 29 c* montre la courbe de traction d'une éprouvette qui a subi les deux premiers recuits suivis d'un nouveau recuit de 10 h à 880°C dans l'hydrogène. La limite élastique est beaucoup plus faible qu'après le premier recuit ainsi que la charge à la rupture et l'allongement. La zone intermédiaire est plus courte et moins irrégulière. On remarque qu'il y a une limite élastique supérieure suivie d'une chute. La micrographie de la *figure 31*, prise au grossissement 350, montre qu'il n'y a plus de précipité aux joints de grains. Si après ces trois recuits on effectue un nouveau chauffage sous vide à 880°C pendant 24 heures, la courbe de traction ne se modifie pas sensiblement, seule la limite élastique supérieure est un peu plus accusée que dans la courbe précédente (*figure 29 d*).

Si le premier recuit dans l'hydrogène a été prolongé pendant 20 h, les recuits ultérieurs sous vide ne confèrent pas de fragilité aux éprouvettes.

Nos expériences montrent donc que la nature de l'atmosphère dans laquelle ont été faits les traitements thermiques ainsi que la durée de ceux-ci ont une influence fondamentale sur les propriétés mécaniques d'un fer contenant des impuretés. Quand on recuit une éprouvette à température élevée, les impuretés diffusent vers les joints de grains. Si le recuit se fait dans l'hydrogène, les impuretés sont éliminées totalement ou partiellement mais quand le recuit est fait sous vide, les impuretés s'accumulent aux joints de grains et donnent de la fragilité au métal. Le même résultat est atteint si les recuits sont faits dans une atmosphère inerte, argon ou azote. Si le premier recuit dans l'hydrogène a été prolongé assez longtemps, la majeure partie des impuretés a été éliminée et un recuit sous vide ne confère pas de fragilité au métal.

**

2. — Cas du fer pur.

Le fer pur a un comportement très différent de celui du fer Armco. Les éprouvettes ne présentent jamais de fragilité. Après recuit sous hydrogène, sous vide ou dans une atmosphère inerte, elles donnent une courbe de traction identique à celles des *figures 32 b* et *34 a*.

Le passage entre les domaines de déformation élastique et de déformation plastique n'est pas continu. On observe toujours une discontinuité même si les éprouvettes ont été recuites pendant 8 j à 850°C dans l'hydrogène, c'est-à-dire si les impuretés métalloïdiques ont été éliminées au maximum. Cependant, il n'y a pas, comme dans le cas du fer Armco, de limite élastique supérieure suivie d'une chute brutale; seul apparaît un palier horizontal très court.

Ce sont bien les impuretés qui sont responsables de la discontinuité observée dans les courbes de traction. En effet, si par cémentation gazeuse on ajoute aux éprouvettes de fer pur de très petites quantités de carbone, on observe que la courbe de traction de ces éprouvettes présente une discontinuité beaucoup plus accusée. Il apparaît une limite élastique supérieure suivie d'une chute brutale. L'aspect de la courbe de traction ressemble à celui obtenu avec les éprouvettes de fer Armco. La *figure 32 a* représente la courbe de traction d'une éprouvette de fer contenant 0,005 % de carbone. Si on recuit une éprouvette identique pendant 7 h à 850°C dans un courant d'hydrogène pur, tout le carbone introduit est éliminé. La courbe de traction (*fig. 32 b*) ne présente plus de limite élastique supérieure. Seul subsiste un palier horizontal très court.

Cottrell [31] [32] a pu interpréter la discontinuité des courbes de traction en s'appuyant sur la théorie des dislocations. Les dislocations, réparties au hasard dans les cristaux, ont la propriété d'attirer les atomes dissous de petits diamètres, comme le carbone et l'azote. Ceux-ci s'opposent au mouvement des dislocations. Pour atteindre le domaine de déformation plastique, c'est-à-dire pour permettre aux dislocations de se déplacer, il faut donc les arracher des nuages d'impuretés qui les entourent. La force nécessaire à mettre les dislocations en mouvement est donc supérieure à celle qu'il faut exercer pour les maintenir en mouvement. On conçoit donc l'existence d'une limite élastique supérieure suivie d'une chute brutale qui correspond à la séparation des dislocations des nuages d'impuretés. Cette hypothèse de Cottrell trouve sa confirmation dans les expériences suivantes. Quand une éprouvette, déformée dans le domaine plastique, est tractionnée à nouveau elle ne présente plus de discontinuité car les dislocations sont libres. Si au contraire elle est maintenue plusieurs jours à la température ambiante ou quelques heures entre 100 et 400°C, elle présente à nouveau la discontinuité car les atomes dissous ont pu diffuser et former de nouveaux nuages autour des dislocations [33].

Puisque les éprouvettes de fer pur présentent une discontinuité entre les domaines de déformation élastique et plastique, il faut admettre qu'elles contiennent encore de petites quantités d'impuretés. Nous avons vu, dans



x 350

Fig. 33. — Aspect micrographique du fer pur polygonisé par traitement sous vide.

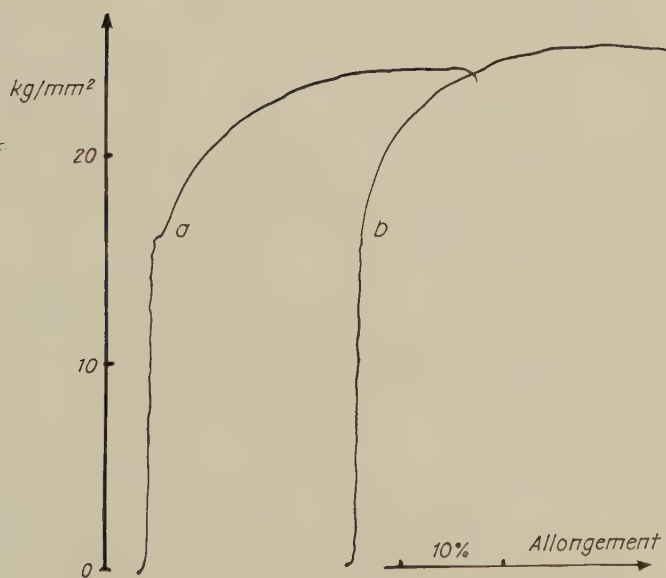


Fig. 34. — Courbes de traction du fer après recuit dans l'hydrogène.

a : non polygonisé
b : polygonisé.



x 170

Fig. 35. — Fer pur polygonisé après recuit au-dessus du point A_3 .

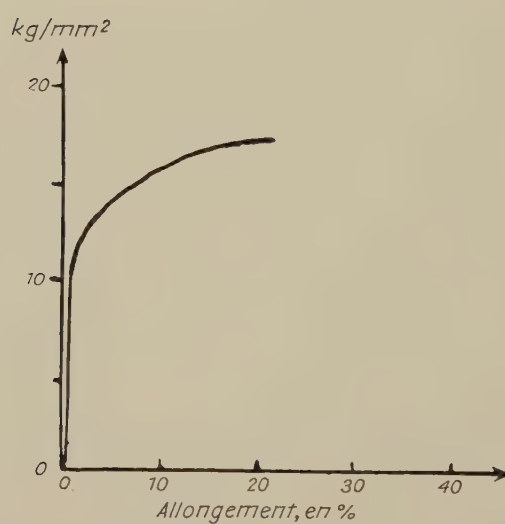


Fig. 36. — Courbe de traction du fer pur polygonisé par recuit au-dessus du point A_3 .

le premier chapitre, qu'après plusieurs jours de recuit dans l'hydrogène il n'était pas possible d'éliminer complètement toutes les impuretés et que la teneur en carbone était voisine de 0,0015 % et celle en azote de l'ordre de 0,001 %.

*
**

3. — Cas du fer pur polygonisé.

Nous avons indiqué dans le chapitre précédent que la structure polygonisée correspondait à un état plus parfait du cristal dû au rassemblement des dislocations, alignées pour former les sous-joints. Il était donc intéressant d'étudier les propriétés mécaniques du fer pur polygonisé et de voir si à ce nouvel état de la structure du cristal correspondaient des propriétés mécaniques nouvelles.

Les éprouvettes de fer pur ont été recuites pendant 24 h à 850°C puis écrouies par allongement de 3 % et recuites à nouveau à 850°C. Après ces traitements, on a vérifié micrographiquement que les cristaux étaient polygonisés (*fig. 33*).

La *figure 34* montre l'aspect des courbes de traction. Les éprouvettes de fer pur qui ont subi les mêmes traitements thermiques mais qui n'ont pas été écrouies avant le second recuit, donc qui ne sont pas polygonisées, ont une courbe de traction qui présente une discontinuité (*fig. 34 a*). Par contre la courbe de traction des éprouvettes de fer pur polygonisé est parfaitement continue (*fig. 34 b*).

Si les éprouvettes de fer polygonisé sont recuites ensuite entre 100 et 400°C, l'aspect des courbes de traction ne se modifie pas. On n'observe aucun phénomène de vieillissement qui se traduirait par une réapparition de la discontinuité caractéristique. On retrouve donc la propriété de la structure polygonisée d'être tout particulièrement stable.

On peut également obtenir du fer pur polygonisé en faisant un recuit des éprouvettes à une température supérieure à celle du point A_3 , 950°C par exemple, puis en maintenant le métal quelques heures à 800°C. Les tensions créées pendant la transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ déterminent dans le fer un écrouissage suffisant pour qu'il polygonise pendant le recuit ultérieur à 800°C.

La micrographie de la *figure 35* montre l'aspect du fer polygonisé par cette méthode. La courbe de traction d'une éprouvette ainsi recuite est, elle aussi, parfaitement continue, comme le montre la *figure 36*.

Le réarrangement des défauts du cristal qui a conduit à une structure polygonisée a donc permis en fixant les impuretés dans les sous-joints de créer dans les cristaux une structure quasi parfaite. Ainsi le fer pur polygonisé se comporte comme du fer exempt de toute impureté.

La disparition de la discontinuité des courbes de traction du fer polygonisé ne s'observe que lorsque le métal est très pur. Nous avons dit que le fer Armco, longuement recuit dans l'hydrogène, se comportait, du point de vue de la recristallisation, comme le fer pur. Cependant, les courbes de traction du fer Armco longuement recuit et polygonisé se différencient toujours des courbes de traction du fer pur polygonisé. On ne peut jamais obtenir la disparition de la discontinuité. Il en est de même pour le fer pur contenant de petites quantités de carbone, par exemple 0,005 %. La méthode utilisée pour le fer pur, allongement de 3 % suivi d'un recuit, permet de polygoniser ce métal mais nous n'avons jamais obtenu de courbes de traction continues. Nous nous proposons de déterminer pour l'impureté carbone en particulier, la teneur critique au-dessus de laquelle il n'est plus possible de faire disparaître la discontinuité.

Si l'aspect des courbes de traction du fer pur non polygonisé et polygonisé présente une différence importante, les caractéristiques mécaniques, limite élastique, charge à la rupture et allongement sont pratiquement les mêmes (*fig. 34*).

CONCLUSIONS

— 1. Une méthode nouvelle qui ne fait intervenir aucune opération de fusion a été utilisée pour la préparation du fer pur. Les plaquettes de fer sont obtenues par électrolyse d'une solution de chlorure ferreux purifiée par voies chimique et électrolytique. Elles sont ensuite recuites à 950°C pendant plusieurs jours dans un courant d'hydrogène très pur de façon à éliminer au maximum les impuretés métalloïdiques. Le fer obtenu est alors parfaitement homogène et peut être laminé ou tréfilé.

Les impuretés de ce métal ont été dosées par la méthode des isotopes radioactifs ; dans le cas des éléments non dosables de cette manière, le carbone et l'oxygène, nous avons mis au point des méthodes microanalytiques très fines.

Nous avons pu ainsi préparer des échantillons de fer contenant moins d'une partie par million de phosphore, arsenic et manganèse. La teneur en nickel et cuivre peut être amenée dans certains cas à moins de dix parties par million. Par contre, cette méthode de préparation ne permet pas d'éliminer le cobalt.

Les recuits prolongés dans l'hydrogène abaissent la teneur en azote et soufre au-dessous de dix parties par million. La teneur en carbone est voisine de quinze parties par million et celle en oxygène de quarante parties par million.

Cette méthode de préparation donne des résultats très supérieurs à ceux qui ont été obtenus par les méthodes faisant intervenir la fusion dans des creusets réfractaires, comme l'ont montré les mesures de conductibilité à basse température.

— 2. Le fer pur faiblement écroui présente la propriété caractéristique de se polygoniser par recuit dès les basses températures ; cette structure polygonisée inhibe le développement de la recristallisation. Il en résulte que la méthode classique de l'écrouissage critique ne permet pas la préparation de gros cristaux de fer pur.

Nous avons pu cependant préparer des gros cristaux de recristallisation en introduisant dans le fer pur de petites quantités de carbone par cémentation gazeuse. Dans ce cas, après écrouissage et recuit, la recristallisation se produit normalement. Le carbone à faible teneur qui évite l'apparition prématurée de la polygonisation est éliminé pendant le recuit dans l'hydrogène.

Les meilleurs résultats, pour la préparation des gros cristaux, ont été obtenus en introduisant dans le fer 0,035 % de carbone. L'écrouissage critique est alors de 3 %. La perfection des gros cristaux est très bonne.

— 3. Une étude par micrographie et diffraction des rayons X nous a permis de montrer que la polygonisation du fer pur apparaît après recuit à 200°C. Cette structure très stable se maintient même si les éprouvettes polygonisées à basse température sont ensuite recuites pendant plusieurs jours à 850°C.

La polygonisation du fer apparaît à une température d'autant plus basse que le fer est plus pur. Une addition de 0,015 % de carbone suffit à reporter à 850°C la température d'apparition de la polygonisation.

— 4. Le fer pur longuement recuit dans l'hydrogène et refroidi très lentement ne se charge pas en hydrogène cathodique. Par contre, si on introduit dans le fer des traces de carbone ou d'oxygène, le métal retrouve son aptitude au chargement. Un recuit dans l'hydrogène en éliminant les impuretés introduites suffit à ramener à de très faibles valeurs la quantité de gaz absorbé.

— 5. La préparation du fer pur nous a permis l'étude de certaines propriétés mécaniques. Le phénomène bien connu de la limite élastique supérieure est retrouvé dans le cas du fer pur mais son amplitude dépend de la teneur en impuretés et en particulier en carbone. Elle devient très faible lorsque la teneur en carbone est inférieure à vingt parties par million.

— 6. La préparation du fer pur permet également d'obtenir d'une manière certaine ce métal sous l'état polygonisé. Dans le cas du fer polygonisé la forme de la courbe de traction est entièrement différente ; elle ne présente en aucun cas la discontinuité de la limite élastique.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] FAST (J.D.). Appareil permettant de préparer de petits échantillons de fer pur, auquel on peut ajouter des quantités définies d'impuretés. (An apparatus for preparing small samples of pure iron to which fixed quantities of impurities can be added). *Revue Technique Philips*, février 1950, 11, n° 8, p. 245-248.
- [2] FAST (J.D.), LUTEIJN (A.I.), OVERBOSCH (E.). Préparation et coulée de métaux et d'alliages sous vide. *Revue Technique Philips*, 1953, 15, n° 3, p. 73-81.
- [3] HOPKINS (B.E.), JENKINS (G.C.H.), STONE (H.E.N.). Production de fers et de fers alliés très purs en lingots de 12 kg. (Production of high-purity iron and iron alloys on a 25-lb. scale). *Journal of the Iron and Steel Institute*, août 1951, 168, n° 4, p. 377-383.
- [4] MOORE (G.A.). Préparation du fer très pur. (Preparation of metallic iron of high purity). *Journal of Metals*, novembre 1953, 5, n° 11, sect. 1, p. 1443-1449 [Trans. A.I.M.E., 197].
- [5] TALBOT (J.), ALBERT (P.), CARON (M.), CHAUDRON (G.). Méthodes de préparation et d'analyse d'échantillons de fer de très haute pureté. *Revue de Métallurgie*, décembre 1953, 50, n° 12, p. 817-828.
- [6] ALBERT (P.), CARON (M.), CHAUDRON (G.). Analyse des impuretés métalliques dans le fer de haute pureté par la méthode d'activation à la pile. *Comptes Rendus des Séances de l'Académie des Sciences*, 9 mars 1953, 236, n° 10, p. 1030-1031.
- [7] ALBERT (P.). Thèse, Paris 1955, à paraître.
- [8] Mc GEARY (R.K.), STANLEY (J.K.), YENSEN (T.D.). Dosage rapide de l'oxygène dans les métaux par fusion sous vide. (How to determine oxygen in metals by fast vacuum fusion method). *Transactions A.S.M.*, 1950, 42, p. 900-916.
- [9] FAST (J.D.). Influence de l'oxygène, de l'azote et du carbone sur la résilience du fer et de l'acier. (The influence of oxygen, nitrogen and carbon of the impact strength of iron and steel). *Metalen, Congresblad*, 1949, p. 171-183.
- [10] MOREAU (L.), TALBOT (J.), BOURRAT (J.). Sur l'emploi de micro-analyseurs pour le dosage de l'oxygène et du carbone dans le fer pur. *Revue de Métallurgie*, novembre 1953, 50, n° 11, p. 775-780.
- [11] ALBERT (P.), CHAUDRON (G.), SUE (P.). Microdosage par voie chimique du carbone dans le fer irradié par les deutons. *Bulletin de la Société Chimique de France*, 1953, n° 11/12, p. 97 C-102 C.
- [12] ALBERT (P.). Communication personnelle.
- [13] CARON (M.). Thèse, Paris 1955, à paraître.
- [14] CARPENTER (H.C.H.), ELAM (C.F.). Préparation de monocristaux d'aluminium. Leurs caractéristiques de traction. (The production of single crystals in aluminium and their tensile properties). *Proceedings of the Royal Society of London*, 1921, A 100, p. 329.
- [15] TALBOT (J.), BEAULIEU (C. de), CHAUDRON (G.). Sur l'inhibition, par le phénomène de polygonisation, de la recristallisation du fer pur. *Comptes Rendus des Séances de l'Académie des Sciences*, 23 février 1953, 236, n° 8, p. 818-820.
- [16] TALBOT (J.), BEAULIEU (C. de), CHAUDRON (G.). Sur la polygonisation du fer très pur. *Revue de Métallurgie*, décembre 1954, 51, n° 12, p. 839-844.

- [17] LACOMBE (P.), BERGHEZAN (A.). Sur l'existence de petits cristaux isolés dans les monocristaux métalliques de recristallisation et leurs relations d'orientation. *Comptes Rendus des Séances de l'Académie des Sciences*, 3 janvier 1949, 228, n° 1, p. 93-95.
- [18] ALBERT (P.). Sur l'introduction de C^{14} dans le fer pur par cémentation gazeuse. *Revue de Métallurgie*, décembre 1953, 50, n° 12, p. 829-832.
- [19] ALBERT (P.). Communication personnelle.
- [20] GUINIER (A.), TENNEVIN (J.). Sur deux variantes de la méthode de Laue et leurs applications. *Acta Crystallographica*, 1949, 2, n° 3, p. 133-138.
- [21] COTTRELL (A.H.). Théorie des dislocations. (Theory of dislocations). [Dans : Progress in metal physics, B. Chalmers]. Londres, Butterworths Scientific Publ., 1949, p. 77-126.
- [22] GUINIER (A.). Imperfections dans des cristaux presque parfaits. (Imperfections in nearly perfect crystals), p. 402.
- [23] TALBOT (J.), BEAULIEU (C. de), CHAUDRON (G.). Sur la polygonisation du fer pur. *Comptes Rendus des Séances de l'Académie des Sciences*, 31 mai 1954, 238, n° 22, p. 2162-2165.
- [24] BECK (P.A.), HOLZWORTH (M.L.), SPERRY (P.R.). Influence d'une phase dispersée sur le grossissement du grain dans les alliages Al-Mn. (Effect of a dispersed phase on grain growth in Al-Mn alloys). *Metals Technology*, septembre 1948, T.P. n° 2475, 30 p.
- [25] MONTUELLE (J.), CHAUDRON (G.). Influence des impuretés sur la polygonisation de l'aluminium. *Comptes Rendus des Séances de l'Académie des Sciences*, 14 mars 1955, 240, n° 11, p. 1167-1168.
- [26] BEAULIEU (C. de), TALBOT (J.), CHAUDRON (G.). Sur la polygonisation de l'aluminium de différentes puretés. *Comptes Rendus des Séances de l'Académie des Sciences*, 19 juillet 1954, 239, n° 3, p. 270-272.
- [27] MONTARIOL (F.), REICH (R.), ALBERT (P.), CHAUDRON (G.). Sur l'application de la méthode de la zone fondue pour obtenir une purification très poussée de l'aluminium. *Comptes Rendus des Séances de l'Académie des Sciences*, 15 février 1954, 238, n° 7, p. 815-817.
- [28] LACOMBE (P.), BEAUJARD (L.). Mise en évidence, par micrographie et par rayons X, des imperfections de structure des gros cristaux métalliques. *Comptes Rendus des Séances de l'Académie des Sciences*, 8 octobre 1945, 221, p. 414-416.
- [29] SMITH (D.P.). L'hydrogène dans les métaux. (Hydrogen in metals). Chicago, The University of Chicago Press, 366 p.
- [30] DUFLOT. Thèse, Paris 1951, n° 322.
- [31] COTTRELL (A.H.). Effet des atomes de soluté sur le comportement des dislocations. (Effect of solute atoms on the behaviour of dislocations). [Dans : Report of a Conference on Strength of Solids]. Bristol, Physical Society, 1947, p. 30-38.
NABARRO (F.R.N.). Effets mécaniques du carbone dans le fer. (Mechanical effects of carbon in iron). [Dans : Report of a Conference on Strength of Solids]. Bristol, Physical Society, 1947, p. 38-45.
- [32] COTTRELL (A.H.). Dislocation et fluage des cristaux. (Dislocations and plastic flow in crystals). Oxford, Clarendon Press, 1953, 223 p.
- [33] COTTRELL (A.H.). La limite d'élasticité d'un monocristal et des métaux polycristallins. (The yield point in single crystal and polycrystalline metals). [Dans : L'Etat Solide]. Bruxelles, R. Stoops, 1952, p. 487-513.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

Théorie des dislocations

Vu et approuvé :

Paris, le 13 mai 1955.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PERES.

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Jean SARRAILH.

EDITÉ PAR LE
CENTRE DE DOCUMENTATION SIDERURGIQUE
(C. D. S.)

6, Rue de Lota, PARIS (16^e)

Tél. : PAS. 26-61

EDITÉ PAR LE
CENTRE DE DOCUMENTATION SIDERURGIQUE
(C. D. S.)

6, Rue de Lota, PARIS (16^e)
Tél. : PAS. 26-61
